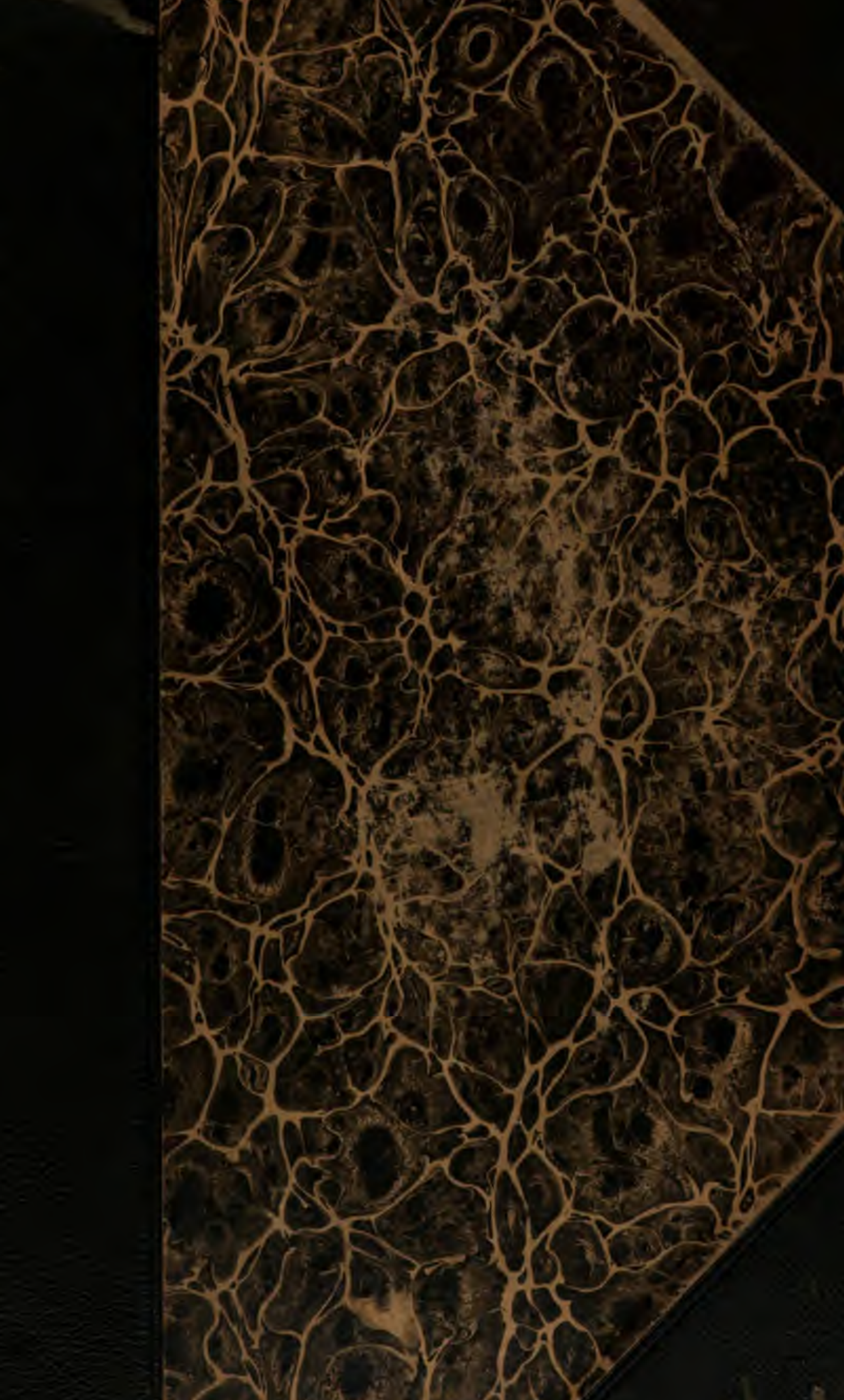
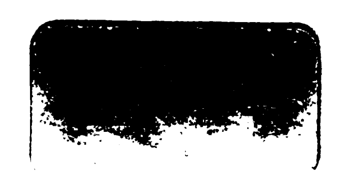




SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

VIERUNDNEUNZIGSTER BAND.

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1887.

SITZUNGSBERICHTE

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN CLASSE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

XCIV. BAND. II. ABTHEILUNG.

JAHRGANG 1886. — HEFT I BIS V.

(Mit 9 Tafeln und 43 Holzschnitten.)

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1887.

1888, June 29.
Farrar fund.

INHALT.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIV. BAND. I. und II. HEFT.

Jahrgang 1886. — Juni und Juli.

(Mit 8 Tafeln und 20 Holzschnitten.)

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1886.

INHALT

des 1. und 2. Heftes Juni und Juli 1886 des XCIV. Bandes, II. Abtheilung der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH- NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIV. Band. I. Heft.

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

XIV. SITZUNG VOM 4. JUNI 1886.

Der Secretär legt eine von Herrn Dr. Georg Pick in Prag eingesendete Abhandlung vor, betitelt: „Zur Theorie der an einer allgemeinen Curve dritter Ordnung hinerstreckten Integrale und der von ihnen abhängenden elliptischen Functionen."

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Herrn Prof. Dr. E. Lippmann in Wien vor, welches die Aufschrift führt: „Über die Synthese von Oxychinolin und Oxypiridin-Carbonsäuren."

Das w. M. Herr Director E. Weiss bespricht den am 23. Mai wieder von W. R. Brooks entdeckten Kometen.

Das w. M. Herr Professor Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Z. N. Miczyński: „Über die Löslichkeit einiger Säuren und Salze der Oxalsäurereihe."

Der Herr Vice-Präsident überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: „Über die Beziehung zwischen den Theorieen der Capillarität und der Verdampfung."

Selbständige Werke, oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Hermite Ch., Sur quelques applications des Fonctions Elliptiques. Paris, 1885; 4°.

Über die Beziehung zwischen den Theorien der Capillarität und der Verdampfung.

Von dem w. M. J. **Stefan.**

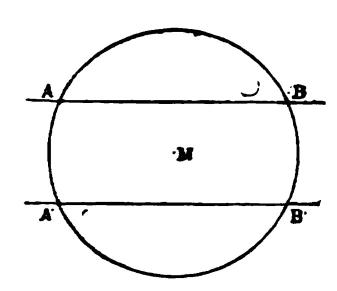
(Mit 1 Holzschnitte.)

Laplace hat die Theorie der Capillarität aus der Annahme entwickelt, dass zwischen den Theilchen einer Flüssigkeit Kräfte wirken, deren Grösse mit der Entfernung der Theilchen sehr rasch abnimmt, so dass man bei der Berechnung ihrer Wirkungen so verfahren kann, als hätten sie überhaupt nur innerhalb einer sehr kleinen Distanz von Null verschiedene Werthe. Diese sehr kleine Distanz wird auch der Radius der Wirkungssphäre eines Theilchens genannt.

Aus dieser Annahme folgt, dass die Anziehungen, welche ein Theilchen im Inneren der Flüssigkeit erfährt, sich gegenseitig das Gleichgewicht halten. Nur die Theilchen, welche sehr nahe der Oberfläche sich befinden, erfahren einen Zug nach einwärts, der von der Entfernung des Theilchens von der Oberfläche und von der Gestalt der letzteren abhängig ist.

Für den Fall einer ebenen Oberfläche wird ein Theilchen einen Zug nach einwärts erfahren, sobald seine Distanz von der Oberfläche kleiner ist, als der Radius der Wirkungssphäre. Stellt AB die Oberfläche der Flüssigkeit dar, $A'B'$ eine zu ihr parallele Ebene, M einen Punkt, der von diesen beiden Ebenen gleichweit absteht, MA den Radius der Wirkungssphäre, so halten sich im Punkte M die Anziehungen der Theilchen zwischen den Ebenen AB und $A'B'$ das Gleichgewicht, und es bleibt die Resultante der Anziehungen der im Kugelsegmente unterhalb $A'B'$ liegenden Theilchen als Zug nach abwärts, welchen M erfährt, übrig.

An diese aus allen elementaren Darstellungen der Theorie der Capillarität bekannte Betrachtung knüpfe ich nun eine zweite, welche sich auf die Wirkung der Flüssigkeit auf ein ausserhalb derselben befindliches Theilchen bezieht. Dieselbe Figur dient auch zur Darstellung dieses Falles, man braucht nur $A'B'$ als Oberfläche der Flüssigkeit zu nehmen. Es ist aus der Figur unmittelbar ersichtlich, dass bei derselben Distanz des Theilchens M von $A'B'$ dasselbe von den im Kugelsegmente unterhalb $A'B'$ liegenden Theilchen den gleichen Zug nach abwärts erfährt, als ein Theilchen, welches in gleicher Entfernung von der Oberfläche innerhalb der Flüssigkeit sich befindet.



Ein Theilchen, welches innerhalb der Flüssigkeit von der Oberfläche weiter entfernt ist, als der Radius der Wirkungssphäre beträgt, kann nach allen Seiten ohne Arbeitsleistung bewegt werden. Wird das Theilchen gegen die Oberfläche bewegt, so erfordert die Bewegung eine Arbeit, sobald die Distanz von der Oberfläche kleiner wird, als der bezeichnete Radius.

Es ist eine bestimmte Arbeit nothwendig, um ein Theilchen aus dem Inneren der Flüssigkeit in die ebene Oberfläche derselben zu schaffen. Nach dem, was über die Anziehung der Flüssigkeit auf ein ausserhalb derselben liegendes Theilchen gesagt wurde, ist genau dieselbe Arbeit auch nothwendig, um ein Theilchen aus der ebenen Oberfläche der Flüssigkeit bis ausserhalb der Wirkungssphäre derselben zu bringen. Durch diesen Satz ist die Beziehung, welche zwischen den Theorien der Capillarität und der Verdampfung besteht, in der einfachsten Weise dargelegt.

Den Vorgang der Verdampfung hat zuerst Clausius mit der Anschauung, dass die Wärme in Bewegungen der kleinsten Theile der Körper besteht, in Verbindung gebracht. „Betrachten wir die Oberfläche einer Flüssigkeit, so nehme ich an, dass in der Mannigfaltigkeit der Bewegungen hin und wieder der Fall eintritt, dass ein Molekül durch ein günstiges Zusammentreffen der fortschreitenden, schwingenden und drehenden Bewegung

mit solcher Heftigkeit von seinen Nachbarmolekülen fortgeschleudert wird, dass es, bevor es durch die zurückziehende Kraft derselben diese Geschwindigkeit ganz verloren hat, schon aus ihrer Wirkungssphäre heraus ist und dann in dem über der Flüssigkeit befindlichen Raume weiter fliegt.“ [1]

Die Oberfläche der Flüssigkeit soll eben und horizontal angenommen werden. Man kann dann sagen, alle jene Moleküle in der Oberfläche, deren verticale Componente der Geschwindigkeit eine gewisse Grösse übersteigt, werden die Flüssigkeit verlassen. Diese Grösse ist bestimmt durch die Bedingung, dass der ihr entsprechende Theil der lebendigen Kraft des Moleküls gleich ist der Arbeit, welche nothwendig ist, um dasselbe aus der Oberfläche der Flüssigkeit über die Wirkungssphäre derselben hinaus zu führen.

Ist der Raum über der Flüssigkeit ein begrenzter, so füllt sich derselbe mit Dampf. Hat dieser jene Dichte erlangt, bei welcher die Zahl der Moleküle, welche die Flüssigkeit in der Zeiteinheit verlassen, gleich ist der Zahl derjenigen, welche zu ihr zurückkehren, so ist der Beharrungszustand erreicht. Die Dichte des Dampfes ist dann die grösste Dichte, die er bei der vorhandenen Temperatur besitzen kann. Diese Dichte ist um so grösser, je kleiner die Arbeit ist, welche zur Entfernung eines Moleküls aus der Oberfläche genügt und je grösser die Zahl der Moleküle ist, deren verticale Geschwindigkeit die dieser Arbeit entsprechende Grösse übersteigt. Mit steigender Temperatur nimmt die bezeichnete Arbeit ab und zugleich die Zahl der Moleküle, welche grössere Geschwindigkeiten besitzen, zu. Aus beiden Gründen wächst die Dampfdichte mit steigender Temperatur.

Ist die Oberfläche der Flüssigkeit nicht eben, sondern concav, so lehrt eine der obigen analoge elementare Betrachtung, dass in einem Punkte innerhalb der Flüssigkeit der Zug nach einwärts kleiner ist, als bei ebener Oberfläche in gleicher Distanz von derselben. Für einen Punkt ausserhalb der Flüssigkeit stellt sich die Sache anders. Der Zug nach einwärts ist in demselben grösser, als bei ebener Oberfläche. Die zur Fortführung eines

---

[1] Clausius, Pogg. Ann. C. p. 361.

Moleküls aus der Oberfläche nothwendige Arbeit ist grösser bei concaver als bei ebener Oberfläche und damit hängt zusammen, dass die Dichte des gesättigten Dampfes über einer concaven Oberfläche geringer ist, als über einer ebenen. Auf dieses Verhalten hat schon W. Thomson aufmerksam gemacht, der zum Nachweis desselben auf einem ganz anderen, von jeder molekulartheoretischen Betrachtung unabhängigen Wege gelangt ist. Dass die Dichte des gesättigten Dampfes über einer convexen Oberfläche grösser ist, als über einer ebenen, lässt sich auf dieselbe Weise leicht darlegen.

Bei den bisherigen Betrachtungen ist vorausgesetzt worden, dass die Dichte der Flüssigkeit im Inneren derselben wie auch in unmittelbarer Nähe der Oberfläche überall dieselbe ist und ferner noch, dass der Zug, welcher von dem Dampfe oder Gase ober der Flüssigkeit auf ein Theilchen ausgeübt wird, gegen jenen, der von der tropfbaren Flüssigkeit ausgeht, vernachlässigt werden kann. Unter diesen Voraussetzungen erhält die Arbeit, welche erforderlich ist um die Masseneinheit aus dem Inneren der Flüssigkeit in die Oberfläche derselben zu schaffen, noch eine andere einfache Bedeutung.

Die Grundgleichung der Hydrostatik kann man in die Form

$$dp = \rho S ds \qquad 1)$$

bringen. dp bedeutet die Zunahme des Druckes auf der Strecke ds, ρ die Dichte der Flüssigkeit, S die auf die Masseneinheit derselben in der Richtung von ds wirkende Kraft.

Bezieht man die Gleichung 1) auf eine endliche Strecke zwischen zwei Punkten M_1 und M_2, in welchen der Druck die Werthe p_1 und p_2 hat, so verwandelt sich dieselbe unter der Voraussetzung, dass ρ constant ist, in

$$p_2 - p_1 = \rho A \qquad 2)$$

und bedeutet A die Arbeit, welche die in der Flüssigkeit wirkenden Kräfte bei der Überführung der Masseneinheit aus dem Punkte M_1 in den Punkt M_2 leisten.

Liegt M_1 in der ebenen Oberfläche der Flüssigkeit, M_2 im Inneren derselben, so ist, wenn von äusseren Kräften abgesehen wird, A die Arbeit, welche die Molekularkräfte leisten, wenn die

Masseneinheit aus der Oberfläche in das Innere der Flüssigkeit versetzt wird, oder auch die Arbeit, welche aufgewendet werden muss, wenn die Masseneinheit aus dem Inneren der Flüssigkeit in die Oberfläche gebracht wird.

In der oben skizzirten Theorie der Verdampfung ist vorausgesetzt worden, dass die Moleküle des Dampfes von jenen der Flüssigkeit in keiner Weise verschieden sind. Unter dieser Voraussetzung ist die Verdampfungswärme der Arbeit A äquivalent und sie kann zur Bestimmung des Druckes p_2 im Inneren der Flüssigkeit benützt werden. Derselbe ist um ρA grösser, als der Druck p_1 an der Oberfläche.

Die Verdampfungswärme des Äthyläthers beträgt bei 0° C. 86 Calorien. Die Umwandlung dieser Zahl in mechanisches Mass erfolgt durch Multiplication derselben mit dem mechanischen Äquivalente der Wärme = 42400 (Gr. Cm.). Wählt man den Druck einer Atmosphäre auf ein Quadratcentimeter als Krafteinheit, so ist diese Zahl durch 1033 zu dividiren. Die Zahl der Calorien wird also durch Multiplication mit 41 auf dieses specielle mechanische Mass gebracht. Die Verdampfungswärme des Äthers ist nach diesem Masse = 3526. Wenn die Dichte des Äthers $\rho = 0\cdot73$ gesetzt wird, so erhält man $\rho A = 2574$, d. h. der Druck im Inneren der Flüssigkeit ist um 2574 Atmosphären grösser, als der, welcher von aussen gegen ihre Oberfläche ausgeübt wird und den sie auch selbst nach aussen hin ausübt.

Dieser grosse Werth, welcher für den durch die molekularen Kräfte in einer Flüssigkeit bedingten inneren Druck sich ergibt, ist um so auffallender, wenn man beachtet, dass die Grösse ρA auch die auf die Einheit der Fläche reducirte Anziehung bedeutet, welche zwei an einander liegende Theile der Flüssigkeit im Inneren derselben auf einander ausüben. Diese Anziehung ist von derselben Grössenordnung, wie die Zugkräfte, welche zum Zerreissen fester Körper erforderlich sind. Das Resultat ist allerdings unter der Voraussetzung gewonnen, dass die Arbeit der Verdampfung lediglich in der Trennung der Moleküle und nicht auch in Veränderungen derselben besteht. Es können aber die Moleküle der Flüssigkeit Aggregate von Dampfmolekülen sein. Die zur Versetzung eines Moleküls der Flüssigkeit in die Oberfläche nöthige Arbeit ist dann kleiner, als die zur Verdampfung dieses

Moleküls erforderliche, denn in letzterer ist auch noch die Arbeit der Zertheilung des zusammengesetzten in einfache Moleküle enthalten. In diesem Falle ist der für ρA berechnete Werth zu gross. Es führen aber auch andere Betrachtungen, wenn nicht zu gleichen doch ebenfalls zu sehr hohen Werthen des inneren Druckes. So findet Van der Waals aus den Werthen des Druckes und Volumens und der Temperatur des Äthers im kritischen Zustande für den inneren Druck in demselben bei 0° den Werth von 1400 Atmosphären.

Wenn der Druck in der Flüssigkeit von der Oberfläche nach einwärts rasch zu einem sehr grossen Werthe ansteigt, dann wird eine andere der gemachten Annahme unzulässig, nämlich die Annahme, dass die Dichte der Flüssigkeit bis an ihre Oberfläche constant bleibt. Wenn die Wirkungssphäre der Molekularkraft, wie in der Theorie der Capillarität vorausgesetzt wird, eine sehr grosse Anzahl von Molekülen umfasst, so muss man vielmehr annehmen, dass die Dichte der Flüssigkeit von ihrem grossen Werthe im Inneren in continuirlicher Weise bis zu dem kleinen Werthe abnimmt, welchen sie in dem über der Flüssigkeit befindlichen Dampfe besitzt. Die vorausgehenden Betrachtungen haben dann keine Berechtigung mehr und es entsteht die Frage, ob auch unter der Annahme einer continuirlichen Dichtenänderung für den molekularen Druck im Inneren der Flüssigkeiten Werthe von derselben bedeutenden Grösse sich ergeben.

Die Gleichung 1) lässt sich auch auf diesen Fall anwenden und sie führt zu einer der Formel 2) analogen, wenn das Gesetz gegeben ist, welches die Dichte der Flüssigkeit als Function des Druckes bestimmt. Um gleich einen besonderen Fall zu haben, will ich annehmen, dass für die Flüssigkeit so wie für den über ihr befindlichen Dampf zwischen dem inneren Drucke p und dem specifischen Volumen die Gleichung

$$p(v-b)=C \qquad 3)$$

besteht. Von b und C soll vorausgesetzt werden, dass sie von p und v unabhängig sind. Es schliesst dies die Voraussetzung in sich, dass die Moleküle der Flüssigkeit und des Dampfes gleich sind.

In der Gleichung 1) kann man ρ durch den reciproken Werth von v ersetzen und schreiben:

$$vdp = Sds \tag{4}$$

Integrirt man diese Gleichung über eine endliche Strecke, so bedeutet das Integral von Sds die Arbeit, welche die Kräfte in der Flüssigkeit leisten, wenn die Masseneinheit vom Anfangs- zum Endpunkte dieser Strecke transportirt wird. Diese Arbeit ist dem Integrale von vdp äquivalent.

Nimmt man den Werth von v aus 3), so wird:

$$vdp = \frac{Cdp}{p} + bdp$$

und das Integral von vdp zwischen zwei Punkten M_1 und M_2, in denen p und v die Werthe p_1, v_1 und p_2, v_2 haben,

$$= C \log \frac{p_2}{p_1} + b\,(p_2 - p_1)$$

Der zugehörige Werth des Integrals von Sds soll mit $2B$ bezeichnet werden. Es ist dann:

$$2B = C \log \frac{p_2}{p_1} + b\,(p_2 - p_1) \tag{5}$$

oder wenn man b mit Hilfe der Gleichung 3) eliminirt:

$$2B = C \log \frac{p_2}{p_1} + p_2 v_2 - p_1 v_1 \tag{6}$$

Der Punkt M_1 soll im Dampfraume, der Punkt M_2 im Inneren der Flüssigkeit liegen. p_1 bedeutet den inneren Druck des gesättigten Dampfes, welcher bei kleiner Dichte des Dampfes mit dem äusseren Drucke gleich angenommen werden kann.

Das specifische Volumen des Dampfes v_1 ist im Vergleich zu b sehr gross, man kann $p_1 v_1$ unmittelbar durch C ersetzen. Nimmt man ferner an, dass B die Verdampfungswärme der Flüssigkeit bedeutet, so sind alle Grössen, in der Gleichung (6) gegeben bis auf p_2, welches aus derselben bestimmt werden kann.

Für Äther ist bei der Temperatur 0° die Grösse $C = 302$, wenn der Druck einer Atmosphäre als Einheit angenommen und

zugleich vorausgesetzt wird, dass das Gesetz von Mariotte und Gay-Lussac für den Ätherdampf bei dieser Temperatur Anwendung finden darf. Ferner ist:

$$p_1 = 0{\cdot}241,\ v_2 = 1{\cdot}37,\ B = 3526.$$

Für p_2 erhält man einen noch grösseren Werth als früher, nämlich 3270 Atmophären.

Gelingt es den inneren Druck einer Flüssigkeit auf eine andere Weise zu bestimmen, so kann die Gleichung 6) zur Berechnung von B verwendet werden. B ist dann der mechanische Werth der Aggregation der Flüssigkeit für die Masseneinheit derselben.

Differenzirt man die Gleichung 3) unter der Voraussetzung, dass C nur von der Temperatur abhängig ist und letztere constant bleibt, so folgt:

$$\left(dp + \frac{dp}{dv}\,dv\right)(v - b) + pdv = o \tag{7}$$

Darin soll dp eine willkürliche Änderung des äusseren auf der Flüssigkeit lastenden Druckes, dv die zugehörige Änderung des specifischen Volumens der Flüssigkeit bedeuten. $\frac{dp}{dv}\,dv$ ist dann die durch diese Volumsänderung bedingte Änderung des molekularen Druckes. Setzt man

$$\beta = -\frac{dv}{vdp}$$

so ist β der Compressionscoefficient der Flüssigkeit. Nach Einführung dieses Coefficienten und nach Elimination von $v-b$ verwandelt sich die Gleichung 7) in

$$\left(p^2 + C\frac{dp}{dv}\right)\beta v = C$$

In erster Annäherung kann man p mit dem inneren Druck selbst identificiren und $C\,\frac{dp}{dv}$ gegen p^2 vernachlässigen, es bleibt dann zur Bestimmung von p die Gleichung

$$p^2\beta v = C$$

Für Äther ist nach Amagat bei 0° der Coefficient $\beta = 110 \cdot 10^{-6}$. Man erhält somit $p = 1415$ Atmosphären. Aus der Formel 6) folgt dann $B = 2129$. Dividirt man diese Zahl durch 41, so gibt der Quotient 52 den mechanischen Werth der Aggregation in Calorien. Dieser Werth ist, wie erwartet werden muss, kleiner als die Verdampfungswärme des Äthers = 86.

Macht man mit Van der Waals die Annahme, dass p dem Quadrate des specifischen Volumens verkehrt proportional ist, so kann man das Glied $C\frac{dp}{dv}$ auch noch in Rechnung ziehen. Man erhält dann $p = 1800$ Atmosphären, $B = 59$ Calorien.

Für Schwefelkohlenstoff findet man auf dieselbe Weise

$$p = 2728,\ B = 57, \text{ für Wasser } p = 6578 \text{ und } B = 275.$$

Zur Berechnung der Erscheinungen der Capillarität ist es nicht nothwendig, über die Natur der Molekularkräfte ganz bestimmte Voraussetzungen zu machen, es genügt schon die einfache Feststellung, dass jede Vergrösserung oder Verminderung der Oberfläche einer Flüssigkeit einen Aufwand oder Gewinn von mechanischer Arbeit bedinge. Die bisher ausgeführten Messungen ergaben das Resultat, dass eine blosse Veränderung der Gestalt der Oberfläche keinen Arbeitsaufwand erfordert, sondern ein solcher nur bei einer Veränderung der Grösse der Oberfläche auftritt und dieser Veränderung proportional ist. Daraus muss man schliessen, dass der Radius der Wirkungssphäre für die anziehenden Kräfte zwischen den Molekülen der Flüssigkeit eine sehr kleine Grösse gegen die bei den Beobachtungen vorkommenden Krümmungsradien der Oberfläche ist. Trotz der Kleinheit dieses Radius sind aber die von einem Molekül ausgeübten Kräfte, welche Laplace bei seinen Rechnungen annimmt, doch fernwirkende Kräfte, deren Wirkung sich über eine sehr grosse Zahl von Molekülen erstreckt.

Man kann aber auch annehmen, dass solche anziehende Kräfte nur zwischen den unmittelbar an einander liegenden, oder sich berührenden Molekülen ausgeübt werden, ähnlich wie es bezüglich der Affinitätskräfte angenommen wird, welche die Atome zu einem Molekül vereinigen. Man kann dann sagen, dass im Inneren der Flüssigkeit jedes Molekül an eine

gewisse Anzahl von Nachbarmolekülen gebunden ist. Ein Molekül in der Oberfläche ist an weniger Nachbarn gebunden, im Mittel nur an halb so viele als ein Molekül im Inneren. Wird ein Molekül aus dem Inneren in die Oberfläche transportirt, so wird dabei die Hälfte der bestehenden Bindungen zu lösen und die der Lösung dieser Bindungen entsprechende Arbeit zu leisten sein. Dieselbe Anzahl von Bindungen ist aber auch zu lösen, dieselbe mechanische Arbeit ist zu leisten, wenn ein Molekül aus der Oberfläche der Flüssigkeit herausgezogen werden soll. Es ergibt sich also auch aus dieser Anschauung dieselbe Beziehung zwischen den Theorien der Capillarität und der Verdampfung, welche im Eingange dieser Abhandlung dargestellt worden ist.

Von dieser Annahme ausgehend, kann man auch zu einer Formel gelangen, welche die Grösse des mittleren Durchmessers eines Moleküls zu berechnen gestattet.

Aus den capillaren Eigenschaften einer Flüssigkeit kann man den Betrag von mechanischer Arbeit ableiten, welche nothwendig ist, um die freie Oberfläche der Flüssigkeit um ein Quadratcentimeter zu vergrössern. Wird diese Vergrösserung der Oberfläche mit Hilfe der berechneten Arbeit ausgeführt, so tritt gleichzeitig eine Abkühlung der Flüssigkeit ein, worauf zuerst W. Thomson aufmerksam gemacht hat. Zur Erhaltung der ursprünglichen Temperatur ist also noch die Zufuhr einer Wärmemenge erforderlich. Diese stellt zusammen mit der mechanischen Arbeit den Aufwand an Energie dar, welche nothwendig ist, um die Anzahl Moleküle, welche auf ein Quadratcentimeter der Oberfläche entfallen, aus dem Inneren der Flüssigkeit in die Oberfläche zu schaffen. Diesen Aufwand an Energie kann man nun auch demjenigen gleichsetzen, welcher genügt, um jene Menge der Flüssigkeit, welche dieselbe Anzahl von Molekülen enthält, in Dampf zu verwandeln. Man kann diesen Satz auch so aussprechen: Die Vergrösserung der Oberfläche der Flüssigkeit um den Querschnitt eines Moleküls erfordert denselben Aufwand an Energie, als die Verdampfung eines Moleküls. Man gelangt so zu einem Ausdrucke für den Quotienten aus dem Volumen und dem Querschnitte eines Moleküls. Für Äther findet man diesen Quotienten $= 21 \cdot 10^{-9}$ Ctm.

In der Abhandlung: Versuche über die Verdampfung[1] habe ich den Durchmesser eines Moleküls des Ätherdampfes $= 89 \cdot 10^{-9}$ Ctm. angegeben. Zur Berechnung desselben wurden der aus den Verdampfungsversuchen abgeleitete Diffusionscoefficient und die Formel benützt, welche ich in der dynamischen Theorie der Diffusion[2] für diesen Coefficienten unter der Voraussetzung abgeleitet habe, dass die Moleküle der diffundirenden Gase wie elastische Kugeln betrachtet werden dürfen.

Die Arbeit, welche zur Herstellung einer sehr dünnen flüssigen Lamelle erforderlich ist, wurde zuerst von W. Thomson mit der Verdampfungswärme zu dem Zwecke in Vergleich gebracht, um eine Vorstellung von der Grösse eines Moleküls zu gewinnen.

---

1 Sitzungsber., LXVIII, 2. Abth. 1873.

2 Sitzungsber., LXV, 2. Abth. 1872.

Über die Bestimmung der Löslichkeit einiger Säuren und Salze der Oxalsäurereihe in Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

Von **Zygmunt Napoleon Miczyński.**

(Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Mit 1 Tafel.)

Vor Jahresfrist hat Raupenstrauch im hiesigen Laboratorium Untersuchungen über die Löslichkeit mehrerer Salze veröffentlicht und die dabei angewandte Methode beschrieben. [1]

Herr Prof. Lieben forderte mich auf, mit Anwendung desselben Verfahrens die Löslichkeitsverhältnisse einiger Säuren der Oxalsäurereihe, sowie ihrer Salze zu untersuchen. Es sei mir gestattet, ihm für die Unterstützung, die er meiner Arbeit zu Theil werden liess, an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

Zur Controle dafür, dass die Lösungen vollkommen gesättigt, aber doch nicht übersättigt waren, wurden die Bestimmungen stets sowohl nach der Erwärmungs- als nach der Abkühlungsmethode ausgeführt. Auch will ich erwähnen, dass bei einigen sehr schwer löslichen Salzen 1—1$^1/_2$stündiges Schütteln sich als unzureichend, und vielmehr zweistündiges Schütteln als nothwendig für Herstellung einer gesättigten Lösung erwies.

Als Löslichkeitszahlen sind die Mengen des auf 100 Theile Wasser entfallenden wasserfreien Salzes angegeben. Die Wägungen sind auf den luftleeren Raum umgerechnet.

Oxalsäure.

Über die Löslichkeit dieser Säure finden sich in der Literatur Angaben, die sich theils auf krystallisirte, theils auf wasser-

[1] Monatschr. f. Ch. (1885.) p. 563.

freie Säure beziehen. Nichols[1] gibt an, dass sich ein Theil krystallisirter Säure bei 14·5° in 10·46 Theilen Wasser löst.

In der Tabelle I habe ich die Resultate von Alluard[2], welche sich auf wasserfreie Säure beziehen, angegeben.

Tabelle I.

Temperatur	Löslichkeitszahlen nach Alluard
0	3·6
10	5·3
20	10·2
30	15·9
40	22·8
50	32·1
60	44·5
70	63·5
80	97·8
90	120·0

Für die Bestimmungen wurde eine Säure, die einigemale aus absolutem Alcohol und dann zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt war, verwendet.

Von der gesättigten Lösung habe ich zur Bestimmung der darin enthaltenen Säure einige Gramme in ein breites, etwa 25 Ccm. fassendes Substanzgläschen, welches dann mit einem gut eingeriebenen Glasstöpsel verschlossen wurde, mittelst des von Raupenstrauch angegebenen Filtrirapparates, abfiltrirt.

Die Bestimmung des Gehaltes der geschüttelten Lösung an Säure geschah durch Titriren mit Kalilauge und Phenolphtaleïn als Indicator. Was die Concentration der Titrirflüssigkeiten anbelangt, so waren es Zehntel-Normallösungen von Kalilauge und Salzsäure. Zur Stellung der Titerflüssigkeiten habe ich immer ausgekochtes destillirtes Wasser verwendet, um sicher zu sein,

---

1 Jahresb. ü. d. Fortschr. d. Chem. p. 645. 1870.

2 Compt. rend. 59. 500.

dass es keine Spur von freier Kohlensäure enthalte, da die Anwesenheit derselben, bei Benützung von Phenolphtaleïn auf die Genauigkeit der Bestimmung nicht unbedeutenden Einfluss ausübt.

Die Tabelle II enthält die von mir gefundenen Zahlen der Löslichkeit der Oxalsäure.

Tabelle II.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·3	3·502	3·508	0·5	3·543*	3·543
11·5	5·921	5·946	11·9	6·055	6·056*
11·5	5·961		11·9	6·057	
24·5	10·765	10·770	24·8	10·910	10·916
31·6	14·866	14·774	31·8	14·871	14·903
33·2	15·687	15·841	34·6	16·889	16·829
42·1	23·063	23·056	42·4	23·400	23·340
51·9	33·790	33·895	50·8	32·510*	32·510
66·4	56·600	56·714	67·3	58·240	58·433
70·2	63·976	64·235	71·7	67·397*	67·397

Um zu erfahren, ob die Resultate nach beiden Methoden miteinander übereinstimmen, habe ich aus einigen mit * bezeichneten Zahlen der Abkühlungsmethode für die Löslichkeit der Oxalsäure folgende Formel berechnet:

$$S = 3\cdot543 + 0\cdot1759016(t-0\cdot5) + 0\cdot002721258(t-0\cdot5)^2 + 0\cdot0001039899(t-0\cdot5)^3.$$

Mit dieser Formel sind die in der 3. und 6. Spalte angeführten Zahlen berechnet.

Aus der Tabelle II geht hervor, dass die gefundenen Zahlen den mit der angegebenen Formel berechneten nahe kommen.

Für je 10° berechnet ist die Löslichkeit der Oxalsäure folgende:

Tabelle III.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0·0	3·456	
		0·2093
10	5·549	
		0·3230
20	8·779	
		0·4991
30	13·770	
		0.7376
40	21·146	
		1·0385
50	31·531	
		1·4017
60	45·548	
		1·8274
70	63·822	

Diese Zahlen stimmen im Grossen und Ganzen mit den von Alluard in der Tabelle I angegebenen ziemlich gut überein.

Die construirte Löslichkeitscurve für die Oxalsäure zeigt eine mit der Temperatur rapid aufsteigende krumme Linie.

Malonsäure.

Die Löslichkeit dieser zweibasischen Säure wurde bis jetzt nicht näher bestimmt; man bezeichnete sie nur als sehr leicht löslich, was auch in Wirklichkeit der Fall ist. Ich bediente mich einer über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Säure, die vollkommen geruchlos war, und den Schmelzpunkt bei 132° zeigte.

Zunächst beabsichtigte ich die geschüttelten und abfiltrirten Lösungen bei der Malonsäure, sowie auch bei der Bernsteinsäure auf dem Wasserbade einzudampfen, nach dem Trocknen im Wassertrockenkasten abzuwägen und als freie Säure zu bestimmen. Es haben aber die angestellten Versuche bald gezeigt, dass man auf diese Weise ungenaue Resultate erhält, weil die oben genannten Säuren mit den Wasserdämpfen flüchtig sind. Aus diesem Anlasse kehrte ich auch hier zu dem Titrirverfahren mittelst Kalilauge und Phenolphtaleïn zurück.

Wegen der allzugrossen Löslichkeit der Malonsäure habe ich meine Untersuchungen auf 0° und gewöhnliche Temperatur beschränkt.

Tabelle IV.

Erwärmungsmethode		Abkühlungsmethode	
Temp.	Gefunden	Temp.	Gefunden
1·0	108·31	1·0	109·10
16·1	138·11	15·8	137·50

Malonsaures Calcium.

Was die Löslichkeitsverhältnisse der Calcium- und Baryumsalze der Malonsäure, Bernsteinsäure und Isobernsteinsäure anbelangt, so habe ich in der diesbezüglichen Literatur keine nähere Angaben gefunden; man bezeichnete sie als schwer lösliche.

Das malonsaure Calcium stellte ich nach der von Finkelstein angegebenen Methode dar.[1]

Eine mit Ammoniak gesättigte Malonsäurelösung wurde mit Chlorcalciumlösung versetzt, wobei sofort ein gelatinöser Niederschlag entstand. Den Niederschlag habe ich einige Male mit destillirtem Wasser gewaschen und dann allmälig mit viel kochendem Wasser in Lösung gebracht. Aus dem eingedampften Filtrat schied sich das Kalksalz in seidenglänzenden kleinen Nädelchen aus.

Zur Analyse wurden die Kryställchen bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Ein solches getrocknetes Salz enthält vier Moleküle Wasser. Die gemachte Calciumbestimmung ergab folgende Resultate:

I. Analyse: 0·6082 Grm. des Salzes gaben 0·3884 Grm. $CaSO_4$.
II. Analyse: 0·9022 Grm. des Salzes gaben 0·5826 Grm. $CaSO_4$.

In 100 Theilen des Salzes:

	Gefunden		Berechnet für $CaC_3H_2O_4 + 4H_2O$
	I	II	
Calcium	18·78	18·99	18·69

[1] Ann. d. Chem. u. Pharm. 133, 343.

Die Bestimmung der Salzmenge in der Lösung geschah in der Weise, dass letztere in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade, unter gewöhnlichen Vorsichtsmassregeln abgedampft wurde. Der Salzrückstand wurde mit wenig verdünnter Schwefelsäure behandelt, um das Salz in schwefelsauren Kalk zu verwandeln.

Die überschüssige Schwefelsäure wurde dann in einer Muffel abgeraucht und der Rückstand schwach geglüht. Aus dem gewogenen Calciumsulfat wurde die Menge des in der Lösung enthaltenen Salzes berechnet. Für die Löslichkeit des malonsauren Calciums habe ich aus den mit * bezeichneten Zahlen der Erwärmungs- und Abkühlungsmethode folgende Formel berechnet:

$$S = 0\cdot2897 + 0\cdot004235441 . t - 0\cdot00002335103 . t^2.$$

Die mit dieser Formel berechneten Zahlen in der Tabelle V stimmen mit den durch Versuch gefundenen bis auf einige Einheiten der dritten Decimale überein.

Tabelle V.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·0	0·2897*	0·2897	0·2	0·2983	0·2905
19·1	0·3632	0·3621	20·1	0·3672	0·3654
30·0	0·3948	0·3957	31·6	0·3993	0·4002
40·4	0·4217	0·4227	41·0	0·4241*	0·4241
54·1	0·4503	0·4505	54·9	0·4529	0·4518
63·4	0·4627	0·4644	64·1	0·4654	0·4652
72·1	0·4745	0·4737	72·0	0·4736*	0·4736

Für je 10° berechnet ist die Löslichkeit des malonsauren Calciums folgende:

Tabelle VI.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0·0	0·2897	
		0·00400
10·0	0·3297	
		0·00354
20·0	0·3651	
		0·00306
30·0	0·3957	
		0·00261
40·0	0·4218	
		0·00213
50·0	0·4431	
		0·00167
60·0	0·4598	
		0·00120
70·0	0·4718	
		0·00073
80·0	0·4791	

Die Löslichkeitscurve stellt sich als eine mit der Temperatur aufsteigende fast gerade Linie dar.

Malonsaures Baryum.

Dieses charakteristische Salz der Malonsäure, welches mit zwei Molekülen Wasser krystallisirt, von denen eines schon unter 100°, das andere selbst bei 150° noch nicht entweicht, wie Pinner und Bischoff gezeigt haben[1], habe ich durch Einwirkung von Chlorbaryumlösung auf malonsaures Ammonium dargestellt. Der sofort entstandene Niederschlag bildet eine käsige Masse, welche mit kochendem Wasser behandelt beim Erkalten auskrystallisirte.

Es bilden sich prächtige in einander verfilzte kleine Prismen, welche im halbtrockenen Zustande dem Asbest nicht unähnlich sind.

Die Bestimmung des Salzgehaltes in der Lösung habe ich durch Eindampfen in einer Berliner Porcellanschale und Trocknen bei 110°, wobei noch 1 Molekül Wasser zurückgehalten wird, ausgeführt.

---

[1] Ann. d. Chem. 179, 94.

Die Baryumbestimmung des bei 110° getrockneten Salzes ergab:

I. 0·2051 Grm. des Salzes gaben 0·1862 Grm. $BaSO_4$.
II. 0·2038 Grm. des Salzes gaben 0·1849 Grm. $BaSO_4$.

In 100 Theilen des Salzes

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $BaC_3H_2O_4 + H_2O$
Baryum	53·34	53·31	53·27

Aus einigen der gefundenen Zahlen habe ich für die Löslichkeit des malonsauren Baryums die nachstehende Formel berechnet:

$$S = 0{\cdot}1438 + 0{\cdot}003825712.(t - 0{\cdot}2) - 0{\cdot}00001925712.(t - 0{\cdot}2)^2.$$

Die mit dieser Formel berechneten Zahlen, welche in der dritten und sechsten Spalte der Tabelle VII angeführt sind, kommen den gefundenen sehr nahe.

Tabelle VII.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·4	0·1440	0·1446	0·2	0·1438*	0·1438
18·1	0·2050	0·2061	18·6	0·2070	0·2077
25·2	0·2280	0·2274	25·6	0·2296	0·2285
39·8	0·2651*	0·2651	40·0	0·2666	0·2656
56·4	0·2970	0·2980	54·2	0·2956	0·2942
67·1	0·3130	0·3136	62·7	0·3079	0·3077
70·3	0·3168	0·3174	70·7	0·3178*	0·3178

Für je 10° berechnet ist die Löslichkeit des malonsauren Baryums folgende:

Tabelle VIII.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0·0	0·1430	
		0·00364
10·0	0·1794	
		0·00326
20·0	0·2120	
		0·00287
30·0	0·2407	
		0·00249
40·0	0·2656	
		0·00210
50·0	0·2866	
		0·00171
60·0	0·3037	
		0·00133
70·0	0·3170	
		0·00095
80·0	0·3265	

Die Löslichkeitscurve des Baryumsalzes ist der des Calciumsalzes nahezu paralell.

Bernsteinsäure.

Die Löslichkeit der Bernsteinsäure wurde von Carius und auch von Bourgoin studirt. In der Tabelle IX gebe ich die diesbezüglichen Resultate an.

Tabelle IX.

	Löslichkeitszahlen nach:	
Temp.	Bourgoin[1]	Carius[2]
0·0	2·88	
8·5	4·22	
14·5	5·14	
18·0	.	6·20
27·0	8·44	
35·5	12·29	
40·5	15·37	
48·0	20·28	
78·0	60·78	
100·0	120·86	

[1] Bull. de la soc. chim. de Paris 21, 110.

[2] Ann. Chem. Pharm, 142, 146.

Bourgoin hat seine Bestimmungen durch Auflösen der Säure bei höherer Temperatur und nachheriges Abkühlen zu der erwünschten Temperatur gemacht, indem er bei Temperaturen unter 50° sich der Titrirmethode, bei den höheren Temperaturen des Abdampfverfahrens bediente. Die Säure, die ich zu diesen Versuchen verwendete, habe ich durch mehrmalige Krystallisation gereinigt. Sie zeigte den Schmelzpunkt bei 180°.

Auch hier wurde die Menge der Säure durch Titriren mit Kalilauge quantitativ bestimmt. Die Formel für die Löslichkeit der Bernsteinsäure, welche ich aus einigen Bestimmungen der Erwärmungsmethode berechnet habe, ist:

$$S = 2\cdot883 + 0\cdot1583091\,.\,(t-0\cdot5) + 0\cdot0003726299\,.\,(t-0\cdot5)^2 + \\ + 0\cdot0001054098\,.\,(t-0\cdot5)^3.$$

Die mit dieser Formel berechneten Löslichkeitszahlen, welche in der dritten und sechsten Spalte der Tabelle X angeführt sind, stimmen mit den nach beiden Methoden gefundenen gut überein.

Tabelle X.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·5	2·877	2·883*	0·4	2·826	2·867
0·5	2·888		0·9	2·969	2·946
12·0	4·906	4·913	12·5	4·921	5·019
16·4	5·901	5·918*	16·9	6·041	6·044
16·4	5·934		16·9	6·063	
26·0	8·890	8·910	26·4	9·068	9·065
35·1	13·226	13·173	26·4	9·069	
52·5	26·868	26·944*	34·9	13·117	13·061
52·5	27·020		52·7	27·159	27·155
70·9	52·383	52·654	68·4	48·583	48·348
75·5	61·322	61·322*	76·7	63·420	63·748

Was die Angaben Bourgoin's anbelangt, so kommen sie bei den niederen Temperaturen den von mir erhaltenen Resultaten

nahe; eine grössere Abweichung aber zeigt sich bei den höheren Temperaturen. Die Löslichkeit der Bernsteinsäure für je 10° ist folgende:

Tabelle XI.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0·0	2·804	
		0·1707
10·0	4·511	
		0·2382
20·0	6·893	
		0·3691
30·0	10·584	
		0·5630
40·0	16·214	
		0·8203
50·0	24·417	
		1·1409
60·0	35·826	
		1·5246
70·0	51·072	
		1·9716
80·0	70·788	

Bernsteinsaures Calcium.

Ich stellte dieses Salz nach der von Fehling[1] angegebenen Methode dar.

Eine Partie gereinigter Bernsteinsäure wurde in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Natrium gesättigt und die Lauge bei gelinder Wärme verdunstet.[2]

Beim Erkalten schieden sich sehr schöne rhomboidische, durchsichtige Krystalle von neutralem bernsteinsaurem Natrium aus. Dieselben habe ich bei gewöhnlicher Temperatur in destillirtem Wasser gelöst und mit einer ziemlich concentrirten Chlorcalciumlösung behandelt. Nach einiger Zeit entstand ein pulverförmiger Niederschlag von bernsteinsaurem Calcium mit drei Molekülen Wasser, welcher so lange ausgewaschen wurde, bis keine Chlorreaction nachweisbar war.

Bei 200° verliert das Salz seinen Wassergehalt vollständig, deswegen habe ich die Bestimmungen durch Eindampfen und Trocknen des Salzrückstandes bei 200° ausgeführt.

---

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 49, 165.

[2] Annal. d. Chem. u. Pharm. 47, 260.

Die unterhalb 40° bereiteten gesättigten Lösungen des bernsteinsauren Calciums gehen beim Filtriren leicht trüb durch, wesshalb besondere Sorgfalt erforderlich ist; oberhalb 40° macht das Filtriren keine Schwierigkeiten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Calciumbestimmung des bei 200° getrockneten Salzes:

I. 0·7262 Grm. des Salzes gaben 0·6308 Grm. $CaSO_4$.
II. 0·6090 Grm. des Salzes gaben 0·5330 Grm. $CaSO_4$.

In 100 Theilen des Salzes:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $CaC_4H_4O_4$
Calcium....	25·54	25·74	25·64

Aus den mit * bezeichneten Zahlen der Tabelle XII habe ich für die Temperaturen von 0° bis ungefähr 24° die Gleichung:

$$S = 1{\cdot}1291 + 0{\cdot}01114291\,.(t - 0{\cdot}2) - 0{\cdot}0001894618\,.(t - 0{\cdot}2)^2$$

und von etwa 41° weiter die Gleichung:

$$S = 1{\cdot}1523 - 0{\cdot}01512447\,.(t - 41{\cdot}6) + 0{\cdot}00005809561\,.(t - 41{\cdot}6)^2$$

berechnet.

Tabelle XII.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·3	1·1300	1·1302	0·2	1·1291*	1·1291
6·5	1·1906	1·1918	6·9	1·1956	1·1953
13·2	1·2406	1·2419	13·7	1·2450*	1·2450
20·1	1·2756	1·2758	19·7	1·2746	1·2743
24·2	1·2874*	1·2874	24·0	1·2880	1·2870
41·6	1·1523*	1·1523	42·0	1·1467	1·1463
50·6	1·0214	1·0209	51·6	1·0008	1·0016
55·7	0·9600	0·9506	55·9	0·9479*	0·9479
60·3	0·8902	0·8898	60·0	0·8918	0·8937
68·8	0·7823	0·7839	68·9	0·7827*	0·7827

Die mit diesen Formeln berechneten Zahlen stimmen mit den durch den Versuch gefundenen bis auf einige Einheiten der vierten Decimale überein.

Für je 10° berechnet ist die Löslichkeit des bernsteinsauren Calciums folgende:

Tabelle XIII.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0·0	1·1269	
		+0·00931
10·0	1·2201	
		+0·00554
20·0	1·2755	
40·0	1·1766	
		—0·01472
50·0	1·0294	
		—0·01357
60·0	0·8937	
		—0·01241
70·0	0·7696	
		—0·01124
80·0	0·6572	

Die Löslichkeitscurve stellt eine bis 24° gekrümmte aufsteigende Linie dar, welche ihre concave Seite der Abscisse zukehrt; von 41° bildet sie eine abfallende, etwas gekrümmte Linie.

Bernsteinsaures Baryum.

Zur Darstellung desselben wurde das Verfahren von Doepping[1] angewendet. Die Lösung des bernsteinsauren Natriums wurde mit Chlorbaryumlösung zersetzt; es bildete sich sofort ein weisser pulveriger krystallinischer Niederschlag, der sich rasch absetzte. Derselbe wurde gut ausgewaschen.

Der bernsteinsaure Baryt besitzt kein Krystallwasser.

Das bei 100° getrocknete Salz wurde der Analyse unterworfen, wobei ich für Baryum nachstehende Werthe erhalten habe:

I. Analyse: 0·5111 Grm. Salz gaben 0·4706 Grm. $BaSO_4$.
II. Analyse: 0·6220 Grm. Salz gaben 0·5730 Grm. $BaSO_4$.

---

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 47, 253.

In 100 Theilen des Salzes:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $BaC_4H_4O_4$
Baryum ...	54·10	54·13	54·11

Tabelle XIV.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·0	0·4212*	0·4212	0·2	0·4215	0·4214
3·1	0·4229	0·4238	3·5	0·4252	0·4242
7·6	0·4273	0·4286	7·9	0·4299	0·4290
11·0	0·4320	0·4331	11·8	0·4343*	0·4343
12·0	0·4355*	0·4355	12·4	0·4351	0·4352
24·3	0·4077*	0·4077	24·6	0·4065	0·4070
33·7	0·3818	0·3834	35·6	0·3783*	0·3783
42·3	0·3590	0·3596	42·9	0·3593	0·3579
51·7	0·3251	0·3319	50·6	0·3328	0·3352
54·9	0·3182	0·3220	55·2	0·3151	0·3211
60·1	0·3068	0·3056	60·2	0·3053	0·3052
66·9	0·2820	0·2832	66·7	0·2792	0·2839
71·3	0·2682*	0·2682	71·0	0·2595	0·2692

Man ersieht aus dieser Tabelle, dass die Löslichkeit des bernsteinsauren Baryums bis zu etwa 12° mit steigender Temperatur zunimmt. Von 20° nimmt sie mit dem Steigen der Temperatur beständig ab.

Aus den gefundenen Zahlen habe ich für die Temperaturen von 0° bis ungefähr 12° die Formel:

$$S = 0{\cdot}4212 + 0{\cdot}0007450901\,.\,t + 0{\cdot}00003093892\,.\,t^2$$

und von etwa 24° weiter die Formel:

$$S = 0{\cdot}4077 - 0{\cdot}002485821\,.(t - 24{\cdot}3) - 0{\cdot}00001026092.(t - 24{\cdot}3)^2$$

berechnet.

Mit denselben Formeln berechnet, ist die Löslichkeit des bernsteinsauren Baryums für je 10° folgende:

Tabelle XV.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0·0	0·4212	+0·00105
10·0	0·4317	
20·0	0·4182	—0·00250
30·0	0·3932	—0·00271
40·0	0·3661	—0·00291
50·0	0·3370	—0·00311
60·0	0·3059	—0·00332
70·0	0·2727	—0·00353
80·0	0·2374	

Isobernsteinsaures Calcium.

Zur Bereitung dieses Salzes stellte ich die Isobernsteinsäure aus dem Malonsäureester, durch Einwirken von Natriumalkoholat und Jodmethyl dar. Der gebildete Methylmalonsäureester wurde mit Kalilauge verseift und mit Chlorcalciumlösung die Methylmalonsäure als Calciumsalz gefällt. Das Salz wurde abfiltrirt, getrocknet, mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure zersetzt und die freigemachte Isobernsteinsäure mittelst alkoholfreiem Äther ausgeschüttelt. Sie wurde dann zunächst aus Äther und darauf aus Wasser öfters umkrystallisirt, bis sie den Schmelzpunkt bei 129·5° zeigte.

Das Calciumsalz wurde nach Byk[1] durch Neutralisiren der freien Säure mit Ammoniak und Einwirken von Chlorcalciumlösung in der Kälte bereitet. Es stellt einen krystallinischen Niederschlag dar. Das Salz, welches ein Molekül Wasser enthält, habe ich für die Analysen über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet.

Die Calciumbestimmung ergab:

I. Analyse: 0·3096 Grm. Salz gaben 0·2444 Grm. $CaSO_4$.

II. Analyse: 0·4160 Grm. Salz gaben 0·3274 Grm. $CaSO_4$.

---

[1] Journ. f. prakt. Chem. 1870, 25.

In 100 Theilen des Salzes:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_4H_4O_4Ca+H_2O$
Calcium....	23·21	23·14	22·98

Die Bestimmung des Gehaltes der Lösung an Salz geschah, so wie bei malonsaurem Calcium, durch Behandeln des Abdampfrückstandes mit verdünnter Schwefelsäure und Wägen in Form von Calciumsulfat. Aus einigen Zahlen, die mit * bezeichnet sind, habe ich für die Löslichkeit des isobernsteinsauren Calciums die Formel berechnet:

$$S = 0{\cdot}5216 + 0{\cdot}0007053213.(t-0{\cdot}2) - 0{\cdot}00004700974.(t-0{\cdot}2)^2.$$

Tabelle XVI.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·8	0·5235	0·5220	0·2	0·5216*	0·5216
18·8	0·5072	0·5185	19·7	0·5179	0·5175
36·5	0·4901	0·4853	36·0	0·4866*	0·4866
52·1	0·4327	0·4316	53·8	0·4197	0·4243
71·2	0·3347*	0·3347	70·0	0·3406	0·3418

Für je 10° berechnet ist die Löslichkeit des isobernsteinsauren Calciums folgende:

Tabelle XVII.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0·0	0·5215	
		+0·00025
10·0	0·5240	
		—0·00069
20·0	0·5171	
		—0·00162
30·0	0·5009	
		—0·00257
40·0	0·4752	
		—0·00351
50·0	0·4401	
		—0·00444
60·0	0·3957	
		—0·00539
70·0	0·3418	
		—0·00633
80·0	0·2785	

Im Sinne obiger Formel steigt die Curve für dieses Salz von 0° bis etwa 10° sehr schwach an, um dann mit zunehmender Temperatur beständig zu fallen.

Isobernsteinsaures Baryum.

Dieses Salz wurde durch Kochen der Säure mit Baryumcarbonat dargestellt. Die filtrirte Lösung liefert beim Eindampfen eine amorphe Masse. Das so erhaltene Salz besitzt zwei Moleküle Wasser.[1] Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab folgendes Resultat:

Baryumbestimmung:

I. Analyse: 0·4646 Grm. Salz gaben 0·3759 Grm. $BaSO_4$.
II. Analyse: 0·6960 Grm. Salz gaben 0·5636 Grm. $BaSO_4$.

In 100 Theilen des Salzes:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $BaC_4H_4O_4+2H_2O$
Baryum....	47·54	47·58	47·36

Die Menge des in der Lösung enthaltenen Salzes bestimmte ich so wie beim isobernsteinsauren Calcium als Baryumsulfat. Für die Löslichkeit des isobernsteinsauren Baryums habe ich aus einigen Zahlen die Formel berechnet:

$$S = 1{\cdot}9055 + 0{\cdot}1065081.(t-0{\cdot}2) - 0{\cdot}001011789.(t-0{\cdot}2)^2.$$

Die mit dieser Formel berechneten Zahlen, welche in der dritten und sechsten Spalte der Tabelle XVIII angeführt sind, kommen den durch den Versuch erhaltenen nahe.

Tabelle XVIII.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·2	1·9055*	1·9055	0·4	1·9279	1·9268
19·2	3·5639*	3·5639	20·0	3·6235	3·6177
35·7	4·4095	4·4115	37·4	4·4685	4·4675
48·4	4·6793	4·6886	48·2	4·6902	4·6868
55·3	4·6902	4·7023	55·6	4·7116	4·7008
65·2	4·5521	4·5538	69·2	4·4426	4·4375
69·8	4·4172*	4·4172	69·5	4·4375	4·4275

[1] Zeitschr. f. Chem. 1868, 452.

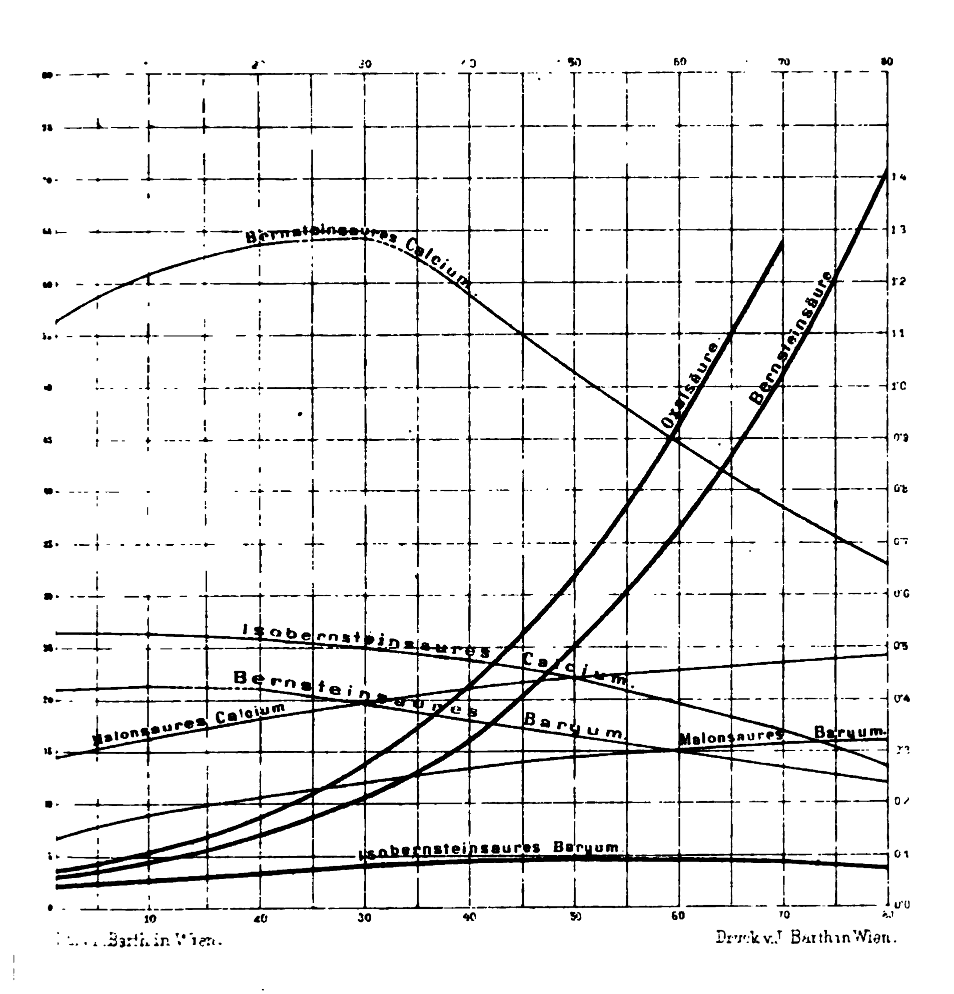
Für je 10° berechnet, ist die Löslichkeit des isobernsteinsauren Baryums folgende:

Tabelle XIX.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0·0	1·8842	+0·09679
10·0	2·8521	+0·07656
20·0	3·6177	+0·05633
30·0	4·1810	+0·03608
40·0	4·5418	+0·01586
50·0	4·7004	—0·00439
60·0	4·6565	—0·02461
70·0	4·4104	—0·04486
80·0	3·9618	

Das isobernsteinsaure Baryum ist unter den von mir untersuchten Salzen am meisten löslich. Die Löslichkeitscurve bildet eine mit der Temperatur bis etwa 50° aufsteigende, ein wenig gekrümmte, von 55° mit steigender Temperatur schwach fallende Linie.

Z. N. Mieczyński: Löslichkeit einiger Säuren u. Salze im Wasser u.s.w.



Auf der Tafel sind die Löslichkeitszahlen für das Isobernsteinsaure Baryum, Oxalsäure und Bernsteinsäure auf der linken, diejenigen für alle übrigen Salze auf der rechten Seite aufgetragen

XV. SITZUNG VOM 10. JUNI 1886.

Der Secretär legt den eben erschienenen III. Band des von der kaiserlichen Akademie herausgegebenen Werkes: „Die internationale Polarforschung 1882—1883. Die österreichische Polarstation Jan Mayen" vor.

Derselbe enthält:

Einleitung, von Dr. Fischer.

Zoologie: *A.* Foraminiferen, von Dr. V. Uhlig. — *B.* Poriferen, Anthozoën, Ctenophoren und Würmer, von Dr. Emil v. Marenzeller. — *C.* Polypomedusen, von Dr. L. v. Lorenz. — *D.* Echinodermen, von Dr. F. Fischer. — *E.* Crustaceen, Pycnogoniden und Arachnoiden, von C. Koelbel. — *F.* Insecten, von Dr. E. Becher. — *G.* Mollusken, von Dr E. Becher. — *H.* Bryozoën, von Dr. L. v. Lorenz. — *I.* Tunicaten, von Dr. R. Freih. v. Drasche. — *K.* Fische, von Dr. F. Steindachner. — *L.* Vögel und Säugethiere, von Dr. F. Fischer und A. v. Pelzeln.

Botanik: *A.* Flora der Insel Jan Mayen, von Dr. H. W. Reichardt. — *B.* Untersuchungen einiger Treibhölzer, von J. Schneider.

Mineralogie: Gesteine von Jan Mayen, von Dr. F. Berwerth.

Das k. k. Ministerium des Innern übermittelt die von der oberösterreichischen Statthalterei eingelieferten graphischen Darstellungen der Eisverhältnisse an der Donau während des Winters 1885/86 in den Pegelstationen Aschach, Linz und Grein.

Herr Prof. Dr. Zd. H. Skraup in Wien dankt für den ihm in der diesjährigen feierlichen Sitzung zuerkannten Ig. L. Lieben'schen Preis.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach in Prag übersendet eine vorläufige Mittheilung: „Über die Abbildung der von Projectilen mitgeführten Luftmasse durch Momentphotographie".

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Zahlentheoretische Notiz".

Herr Prof. J. M. Eder in Wien übersendet eine Abhandlung: „Über die Wirkung verschiedener Farbstoffe auf das Verhalten des Bromsilbers gegen das Sonnenspectrum" (Coeruleïn Congo, Benzopurpurin, Bordeaux extra, Orange R, Rouge Suisse, α-Naphtolroth, Azoblau, Benzo-Azurin, Indulin, Nigrosin, Bleu Coupier, Galleïn, verschiedene grüne und orangegelbe Farbstoffe, Diazorexorufin, Indophenol, Anthracenblau, Alkaliblau, Naphtolgrün).

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung des Herrn Dr. O. Freiherrn v. Lichtenfels in Wien, betitelt: „Notiz über eine transcendente Minimalfläche".

Zahlentheoretische Notiz.

Von dem c. M. Leopold Gegenbauer.

Herr Charles Hermite ist unlängst durch Vergleichung von Reihen, welche in der Theorie der elliptischen Functionen auftreten, zu einfachen Ausdrücken für einige Summen von zahlentheoretischen Functionen mit Hilfe von grössten ganzen Zahlen gelangt und hat aus denselben asymptotische Gesetze der Zahlentheorie abgeleitet. („Sur les valeurs asymptotiques de quelques fonctions numériques". Par M. Ch. Hermite à Paris. Extrait d'une lettre adressée à M. Fuchs. Journal für die reine und angewandte Mathemathik von L. Kronecker und K. Weierstrass, XCIX. Bd. S. 324 ff.) Ich werde in den folgenden Zeilen mehrere neue Formeln derselben Art mittheilen, von denen eine die letzte Hermite'sche Formel als speciellen Fall enthält.

Jeder Theiler einer ganzen Zahl n, welcher eine σ^{te} Potenz ist und dessen complementärer Divisor grösser als die k-fache τ^{te} Potenz der σ^{ten} Wurzel desselben ist, muss selbstverständlich kleiner als $\left(\frac{n}{k}\right)^{\frac{\sigma}{\sigma+\tau}}$ sein. Da nun für jeden Divisor x^σ einer ganzen Zahl n die Grösse $\frac{n}{x^\sigma}$ eine ganze Zahl und demnach $\left[\frac{n}{x^\sigma}\right]-\left[\frac{n-1}{x^\sigma}\right]$ gleich $+1$ ist, während diese Differenz für jede andere ganze Zahl x den Werth 0 besitzt, so stellt der Ausdruck:

$$F(n)=\sum_{x=1}^{x=\left[\left(\frac{n}{k}\right)^{\frac{\sigma}{\sigma+\tau}}\right]}\left\{\left[\frac{n}{x^\sigma}\right]-\left[\frac{n-1}{x^\sigma}\right]\right\}f(x)-\varepsilon_n f\left(\left(\frac{n}{k}\right)^{\frac{1}{\sigma+\tau}}\right)$$

wo ε_n gleich $+1$ oder 0 ist, je nachdem $\frac{n}{k}$ die $(\sigma+\tau)^{\text{te}}$ Potenz

einer ganzen Zahl ist oder nicht, die Summe jener Werthe der Function $f(x)$ dar, welche dieselbe annimmt, wenn ihr Argument alle Theiler von n durchläuft, welche σte Potenzen sind und deren complementäre Divisoren grösser sind, als die k-fache Potenz der σten Wurzel aus dem betreffenden Theiler. Setzt man in dieser Formel für n der Reihe nach: $n, n-1, n-2, \ldots, 3, 2, 1$, addirt die dadurch entstehenden Gleichungen und berücksichtigt, dass die Differenz

$$\left[\left(\frac{n-\alpha}{k}\right)^{\frac{1}{\sigma+\tau}}\right]-\left[\left(\frac{n-\alpha-1}{k}\right)^{\frac{1}{\sigma+\tau}}\right]$$

gleich $+1$ ist, wenn $\frac{n-\alpha}{k}$ die $(\sigma+\tau)$te Potenz einer ganzen Zahl ist, sonst aber den Werth 0 besitzt, so erhält man die Relation:

$$\sum_{x=1}^{x=n} F(x)=\sum_{x=1}^{x=\left[\left(\frac{n}{k}\right)^{\frac{1}{\sigma+\tau}}\right]}\left[\frac{n}{x^{\sigma}}\right]f(x)-\sum_{x=k}^{x=n}\varepsilon_x\left[\frac{k^{\frac{\sigma}{\sigma+\tau}}(x-1)}{x^{\frac{\sigma}{\sigma+\tau}}}+1\right]f\left(\left(\frac{x}{k}\right)^{\frac{1}{\sigma+\tau}}\right)$$

oder weil:

$$\sum_{x=k}^{x=n}\varepsilon_x\left[\frac{k^{\frac{\sigma}{\sigma+\tau}}(x-1)}{x^{\frac{\sigma}{\sigma+\tau}}}+1\right]f\left(\left(\frac{x}{k}\right)^{\frac{1}{\sigma+\tau}}\right)=k\sum_{x=1}^{x=\left[\left(\frac{n}{k}\right)^{\frac{1}{\sigma+\tau}}\right]}x^{\tau}f^{k}(x)$$

ist:

$$\sum_{x=1}^{x=n} F(x)=\sum_{x=1}^{x=\left[\left(\frac{n}{k}\right)^{\frac{1}{\sigma+\tau}}\right]}\left[\frac{n-kx^{\sigma+\tau}}{x^{\sigma}}\right]f(x).$$

Setzt man in dieser allgemeinen Formel speciell:

$$f(x)=x^{\rho}$$

so verwandelt sich dieselbe in:

$$\sum_{x=1}^{x=n} A_{k,\sigma,\tau,\rho}(x)=\sum_{x=1}^{x=\left[\left(\frac{n}{k}\right)^{\frac{1}{\sigma+\tau}}\right]}\left[\frac{n-kx^{\sigma+\tau}}{x^{\sigma}}\right]x^{\rho} \qquad 1)$$

wo $\underset{k,\sigma,\tau,\rho}{A}(x)$ die Summe der ρ^{ten} Potenzen der σ^{ten} Wurzeln aus jenen Divisoren der ganzen Zahl x vorstellt, welche σ^{te} Potenzen sind und complementäre Divisoren besitzen, welche die k-fache τ^{te} Potenz der σ^{ten} Wurzel aus dem zugehörigen Theiler übertreffen.

Für:

$$\sigma = \tau = 1; \rho = 0$$

ergibt sich aus dieser Gleichung die von Herrn Ch. Hermite a. a. O. angegebene Relation:

$$\sum_{x=1}^{x=n} \underset{k,1,1,0}{A}(x) = \sum_{x=1}^{x=\left[\sqrt{\frac{n}{k}}\right]} \left[\frac{n-kx^2}{x}\right] \qquad 2)$$

Aus der Formel 1) folgt die Gleichung:

$$\sum_{x=1}^{x=n} \underset{k,\sigma,\tau,\rho}{A}(x) = n \sum_{x=1}^{x=\left[\left(\frac{n}{k}\right)^{\frac{1}{\sigma+\tau}}\right]} \frac{1}{x^{\sigma-\rho}} - k \sum_{x=1}^{x=\left[\left(\frac{n}{k}\right)^{\frac{1}{\sigma+\tau}}\right]} x^{\tau+\rho} - \sum_{x=1}^{x=\left[\left(\frac{n}{k}\right)^{\frac{1}{\sigma+\tau}}\right]} \eta_x x^{\rho} \quad (0 \leqq \eta_x < 1)$$

aus welcher sich die folgenden Relationen ergeben:

$$\sum_{x=1}^{x=n} \underset{k,\sigma,\tau,\rho}{A}(x) = n\zeta(\sigma-\rho)+\Delta_1 \qquad (\sigma > \rho+1; \tau \geqq 0)$$

$$\sum_{x=1}^{x=n} \underset{k,\rho+1,\tau,\rho}{A}(x) = \frac{n}{\rho+\tau+1} \{\log n - \log k + (\tau+\rho+1)C - 1\} + \Delta_2$$

$$(\tau > 0, \tau+\rho \geqq 0)$$

$$\sum_{x=1}^{x=n} \underset{k,\sigma,\tau,\rho}{A}(x) = \frac{(\tau+\sigma)\, n^{\frac{\rho+\tau+1}{\sigma+\tau}}}{k^{\frac{\rho-\sigma+1}{\sigma+\tau}} (\rho-\sigma+1)(\rho+\tau+1)} + \Delta_3$$

$$(\sigma \leqq \rho;\ \tau > 0;\ \tau+\rho \geqq 0)$$

$$\sum_{x=1}^{x=n} \underset{k,\sigma,\sigma,\rho}{A}(x) = \frac{2\sigma\, n^{\frac{\sigma+\rho+1}{2\sigma}}}{k^{\frac{\rho-\sigma+1}{2\sigma}} \{(\rho+1)^2 - \sigma^2\}} + \Delta^4 \qquad (\sigma \leqq \rho)$$

$$\sum_{x=1}^{x=n} A_{k,\rho,\rho,\rho}(x) = \frac{2\rho n^{\frac{2\rho+1}{2\rho}}}{(2\rho+1)k^{\frac{1}{2\rho}}} + \Delta_5 \qquad (\rho > 0)$$

$$\sum_{x=1}^{x=n} A_{k,1,1,\rho}(x) = \frac{2n^{\frac{\rho+2}{4}}}{\rho(\rho+2)k^{\frac{\rho}{4}}} + \Delta_6$$

$$\sum_{x=1}^{x=n} A_{k,1,1,1}(x) = \frac{2n^{\frac{3}{2}}}{3\sqrt{k}} + \Delta_7$$

$$\sum_{x=1}^{x=n} A_{k,1,1,0}(x) = \frac{n}{2}\left\{\log n - \log k + 2C - 1\right\} + \Delta_8$$

wo:

$$|\Delta_1| < A_1 n^{\frac{\tau+\rho+1}{\sigma+\tau}} \qquad (\sigma \leqq \tau + 2\rho + 1)$$

$$|\Delta_1| < A_2 n^{\frac{\sigma-\rho}{\sigma+\tau}} \qquad (\sigma > \tau + 2\rho + 1)$$

$$|\Delta_2| < A_3 n^{\frac{\rho+\tau}{\rho+\tau+1}}$$

$$|\Delta_3| < A_4 n^{\frac{\rho+\tau}{\sigma+\tau}}$$

$$|\Delta_4| < A_5 n^{\frac{\rho+\tau}{2\tau}}$$

$$|\Delta_5| < A_6 n$$

$$|\Delta_6| < A_7 n^{\frac{\rho+1}{\rho+2}}$$

$$|\Delta_7| < A_8 n$$

$$|\Delta_8| < A_9 \sqrt{n}$$

ist und die Grössen A_λ für alle Werthe von n endlich bleiben.

Die letzte Relation hat Herr Charles Hermite a. a. O. abgeleitet.

Für die Summe $F_1(x)$ derjenigen Werthe, welche die Function $f(x)$ annimmt, wenn ihr Argument jene Theiler von x durchläuft,

welche σ^{te} Potenzen sind und complementäre Divisoren besitzen, welche die k-fache τ^{te} Potenz der σ^{ten} Wurzel aus dem zugehörigen Theiler nicht übertreffen, besteht, wie man sofort erkennt, die Relation:

$$\sum_{x=1}^{x=n} F_1(x) = \sum_{x=\left[\left(\frac{n}{k}\right)^{\frac{1}{\sigma+\tau}}\right]+1}^{x=\left[n^{\frac{1}{\sigma}}\right]} \left[\frac{n}{x^\sigma}\right] x^\rho + k \sum_{x=1}^{x=\left[\left(\frac{n}{k}\right)^{\frac{1}{\sigma+\tau}}\right]} x^\tau f(x),$$

aus welcher die specielle Gleichung:

$$\sum_{x=1}^{x=n} F_{k,\sigma,\tau,\rho}(x) = \sum_{x=\left[\left(\frac{n}{k}\right)^{\frac{1}{\sigma+\tau}}\right]+1}^{x=\left[n^{\frac{1}{\sigma}}\right]} \left[\frac{n}{x^\sigma}\right] x^\rho + k \sum_{x=1}^{x=\left[\left(\frac{n}{k}\right)^{\frac{1}{\sigma+\tau}}\right]} x^{\tau+\rho}$$

folgt, wo $F_{k,\sigma,\tau,\rho}(x)$ die Summe der ρ^{ten} Potenzen der σ^{ten} Wurzeln aus jenen Theilern der ganzen Zahl x vorstellt, welche σ^{te} Potenzen sind und complementäre Divisoren besitzen, welche die k-fache τ^{te} Potenz der σ^{ten} Wurzel aus dem zugehörigen Theiler nicht übertreffen.

Setzt man in der Formel 2) und in der aus der letzten Relation folgenden Gleichung:

$$\sum_{x=1}^{x=n} F_{n,1,1,0}(x) = \sum_{x=[\sqrt{n}]+1}^{x=n} \left[\frac{n}{x}\right] + k S_2\left(\left[\left(\frac{n}{k}\right)^{1/2}\right]\right)$$

$k=1$ und berücksichtigt, dass jedem Divisor einer ganzen Zahl g, welcher grösser als $\sqrt{g}$ ist, ein Theiler entspricht, welcher unterhalb der angegebenen Grenze liegt, und dass die ganzen Zahlen von 1 bis n $[\sqrt{n}]$ Theiler besitzen, welche der

Quadratwurzel aus der betreffenden Zahl gleich sind, so ergibt sich sofort die Gleichung:

$$\sum_{x=1}^{x=[\sqrt{n}]}\left[\frac{n-2x^2}{x}\right]+[\sqrt{n}]=\sum_{x=[\sqrt{n}]+1}^{x=n}\left[\frac{n}{x}\right]$$

aus welcher die, von Dirichlet aufgestellte und später wiederholt bewiesene Formel:

$$\sum_{x=1}^{x=n}\left[\frac{n}{x}\right]=2\sum_{x=1}^{x=[\sqrt{n}]}\left[\frac{n}{x}\right]-[\sqrt{n}]^2$$

folgt.

Notiz über eine transcendente Minimalfläche.

Von Dr. O. v. **Lichtenfels**,

Privatdocent.

Die vorliegende Notiz enthält die kurze Beschreibung einer, wie es scheint, bisher noch nicht untersuchten Minimalfläche, deren Gleichungen sich durch elliptische Functionen darstellen lassen. Die Einfachheit dieser Darstellung sowie jene der Gestalt der Fläche selbst und einige sich ergebende elegante Eigenschaften derselben mögen ihre Besprechung rechtfertigen.

Es seien x y z die rechtwinkeligen Coordinaten eines Punktes P einer Fläche. Dieselben werden nach dem Vorgange von O. Bonnet (cf. Liouvilles Journal, sér. II. t. V. p. 153 sqq.) als Functionen zweier Hilfsvariabeln u und v ausgedrückt, welche folgende Bedeutung haben. Man denke sich durch P die Normale zur Fläche gezogen und in einer bestimmten Richtung positiv gezählt; es bedeutet dann u den Winkel, welchen die Projection dieser Normalenrichtung auf die Ebene $z = 0$ mit der positiven Halbaxe der x einschliesst, und wenn mit ϑ der Winkel bezeichnet wird, welchen die positive Normalenrichtung mit der positiven z-Axe bildet, so wird v aus der Gleichung:

$$e^v = \tan {}^1/_2 \vartheta$$

als reelle Grösse bestimmt. Dabei hat man u immer in demselben Sinne von 0 bis 2π, ϑ von 0 bis π zu zählen, so dass v alle reellen Werthe von $-\infty$ bis $+\infty$ durchlaufen kann.

Mit Zugrundelegung dieses Systems krummliniger Coordinaten stellt sich die Auflösung der Aufgabe:

> „eine Minimalfläche aus der Bedingung analytisch zu bestimmen, dass eine vorgeschriebene ebene Curve C eine ihrer Krümmungslinien sein soll“

in folgender Weise dar. Man setze die Curve C als in der Ebene $z=0$ liegend und ihre Gleichung in der Form gegeben voraus:

$$x=g(w),\quad y=h(w),\quad z=0,$$

in welchen w den Winkel bedeutet, den die positive Normale zur Curve mit der positiven Abscissenaxe einschliesst. Ist dann:

$$dl^2=\{g'(w)^2+h'(w)^2\}\,dw^2=\psi'(w)^2.\,dw^2$$

der Ausdruck für das Quadrat des Bogenelementes von C, ε der Winkel, welchen die positive Normale der zu bestimmenden Fläche längs C mit der Ebene dieser Curve einschliesst — welcher Winkel bekanntlich constant sein muss, wenn C eine Krümmungslinie der Fläche sein soll — und setzt man:

$$\log\frac{\cos\varepsilon}{1-\sin\varepsilon}=\alpha,\ u+v\,i=t,\ u-v.\,i=t',$$

so sind die Gleichungen der gesuchten Fläche:

$$x-x_0={}^1/_2[g(t+i\alpha)+g(t'-i\alpha)]-{}^1/_2\tan i\alpha[h(t+i\alpha)-h(t'-i\alpha)];$$
$$y-y_0={}^1/_2[h(t+i\alpha)+h(t'-i\alpha)]-{}^1/_2\tan i\alpha[g(t+i\alpha)-g(t'-i\alpha)];$$
$$z-z_0=\frac{i}{2\cos i\alpha}[\psi(t+i\alpha)-\psi(t'-i\alpha)].$$

Soll die Curve C eine geodätische Linie auf der Fläche sein, so muss $\varepsilon=0$, also $\alpha=0$ gesetzt werden und die Gleichungen der gesuchten Fläche sind die folgenden:

$$x-x_0=\frac{1}{2}[g(t)+g(t')]=\Re[g(t)];$$
$$y-y_0=\frac{1}{2}[h(t)+h(t')]=\Re[h(t)]; \qquad 1)$$
$$z-z_0=\frac{i}{2}[\psi(t)-\psi(t')]=\Re[i\psi(t)];$$

Diese Formeln sollen nun auf den Fall angewendet werden, dass die Curve C eine Lemniscate ist. Die Halbaxe der Lemniscate habe die Länge $=\sqrt{2}$, dann ist die Polargleichung der Curve:

$$\rho^2=2\cos 2\varphi$$

und, wenn die nach aussen gezogene Normale als die positive genommen wird, der oben eingeführte Winkel $w=3\varphi$. Daraus

ergeben sich unmittelbar als Gleichungen derjenigen Minimalfläche, welche die angenommene Lemniscate zur geodätischen Linie hat, die folgenden:

$$x = \Re[\sqrt{2}.\cos{}^1/_3 t.\sqrt{\cos{}^2/_3 t}\,];$$
$$x = \Re[-\sqrt{2}.\sin{}^1/_3 t.\sqrt{\cos{}^2/_3 t}\,];$$
$$z = \Re[-\frac{i.\sqrt{2}}{3}\int_0^t \frac{dt}{\sqrt{\cos{}^2/_3 t}}\,].$$

Die Integrationsconstanten sind hier dadurch bestimmt worden, dass die Punkte: $x = \sqrt{2}$, $y = 0$, $z = 0$ der Fläche und $u = 0$, $v = 0$ der t-Ebene einander zugeordnet wurden.

Setzt man

$$\sin{}^1/_3 t = \frac{1}{\sqrt{2}}\theta, \text{ und: } \int_0^\theta \frac{d\theta}{\sqrt{(1-\theta^2)(1-{}^1/_2\theta^2)}} = w = p + q.i$$
$$\theta = \lambda(w),$$

so geben die Formeln 1) über in

$$x = \Re[\sqrt{2}.\mu(w).\nu(w)],\ y = \Re[\lambda(w).\mu(w)],\ z = \Re[-iw],$$

oder in reeller Form:

$$x = \sqrt{2}.\mu(p).\nu(p).\nu(q)\,\frac{\mu(q)^2 - {}^1/_2\,\lambda(p)^2.\,\lambda(q)^2}{[\mu(q)^2 + {}^1/_2\,\lambda(p)^2\,\lambda(q)^2]^2};$$
$$y = \lambda(p).\mu(p).\mu(q).\nu(q).\,\frac{1 + \nu(p)^2.\,\lambda(q)^2}{[\mu(q)^2 + {}^1/_2\,\lambda(p)^2\,\lambda(q)^2]^2};$$
$$z = q;$$

wobei der Kürze wegen die von Briot und Bouquet eingeführten Bezeichnungen der elliptischen Functionen mit dem Modul $k = \frac{1}{\sqrt{2}}$ verwendet wurden.

Aus diesen Gleichungen ergibt sich unmittelbar, dass die Fläche transcendent ist und in der Richtung der z-Axe Periodicität aufweist. Die congruenten Punkte stehen von einander um Vielfache der Periode:

$$\omega = 2\int_0^1 \frac{d\theta}{\sqrt{(1-\theta^2)(1-{}^1/_2\theta^2)}} = 2.1\cdot 8540747$$

ab; es sind, wie die Ebene $z=0$, auch die Ebenen $z=\pm n\omega$ Symmetrieebenen der Fläche, jede derselben schneidet die Fläche in einer Lemniscate. Aus den Formeln:

$$\lambda(\frac{\omega'}{2}+w)=-\lambda(\frac{\omega'}{2}-w),\ \mu(\frac{\omega'}{2}+w)=-\mu(\frac{\omega'}{2}-w);$$

$$\nu(\frac{\omega'}{2}+w)=-\nu(\frac{\omega'}{2}-w),$$

in welchen $\omega'=i.\omega$ ist, folgt, dass den Werthen $\frac{\omega'}{2}+w$ und $\frac{\omega'}{2}-w$ gleiche Werthe von x und y, hingegen die Werthe $\frac{\omega}{2}+q$ und $\frac{\omega}{2}-q$ von z entsprechen, es ist also die Ebene $z=\frac{\omega}{2}$ und folglich auch jede Ebene $z=\pm(2n+1)\frac{\omega}{2}$ eine Symmetrieebene der Fläche. Die Symmetrie der Fläche in Beziehung auf die Ebenen $x=0$ und $y=0$ folgt aus der Symmetrie der gegebenen Lemniscate gegen die Axen $y=0$ und $x=0$.

Setzt man:

$$\lambda(p)=0,\ \text{also:}\ \mu(p)=\pm 1,\ \nu(p)=1,$$

so ergibt sich:

$$x=\pm\sqrt{2}.\frac{\nu(q)}{\mu(q)^2}=\pm\sqrt{2}.\frac{\nu(z)}{\mu(z)^2};\ y=0.$$

Diese Gleichungen stellen eine in der Symmetrieebene $y=0$ liegende Curve dar, welche aus unendlich vielen congruenten, in den Parallelstreifen zwischen $z=(2n-1)\frac{\omega}{2}$ und $z=(2n+1)\frac{\omega}{2}$ enthaltenen parabelförmigen Ästen besteht, die, je von den Scheiteln einer der Lemniscaten auf- und absteigend, die Geraden $z=(2n\pm 1)\frac{\omega}{2}$ zu Asymptoten haben.

Setzt man anderseits:

$$\mu(p)=0,\ \lambda(p)=\mp 1,\ \nu(p)=\frac{1}{\sqrt{2}},$$

so ergibt sich:

$$x=o,\ y=0,\ z=q,$$

das heisst, die z-Axe gehört ihrer ganzen Ausdehnung nach der Fläche an.

Die Annahme:

$$\mu(q) = 0,\ \lambda(q) = (-1)^n,\ \nu(q) = \frac{1}{\sqrt{2}},\quad q = \frac{\omega}{2} + n\omega \qquad 2)$$

liefert:

$$x = (-1)^{n+1}\frac{2.\mu(p).\nu(p)}{\lambda(p)^2},\ y = 0,\ z = (2n+1)\frac{\omega}{2}.$$

Dadurch sind unendlich viele der Axe der x parallele Gerade in der Ebene $y = 0$ und den Ebenen $z = (2n+1)\frac{\omega}{2}$ gegeben, die Asymptoten der früher erwähnten Curve in der Ebene $y = 0$. Diese Geraden sind — ebenso wie die z-Axe — Doppelgeraden der Fläche, da, wie sich später zeigen wird, die Tangentialebene der Fläche längs derselben nicht in allen Punkten auf der Ebene $y = 0$ senkrecht steht.

Es wird endlich auch $x = 0$ unter der Annahme:

$$\mu(q)^2 = {}^1\!/_2\ \lambda(q)^2.\ \lambda(p)^2.$$

Daraus folgt als Gleichung der Schnittlinie der Fläche mit der Ebene $x = 0$, insoferne dieselbe nicht mit der z-Axe zusammenfällt:

$$y^2 = {}^1\!/_2 \cdot \frac{\nu(z)^2[3\lambda(z)^2-2]}{\mu(z)^4}.$$

Diese Curve hat reelle Punkte in den Intervallen $\lambda(n\omega+z) = \sqrt{{}^2\!/_3}$ bis $\lambda((n+{}^1\!/_2)\omega-z) = \sqrt{{}^2\!/_3}$ und die Geraden

$$z = (2n+1)\frac{\omega}{2}$$

zu Asymptoten.

Um von der Gestalt der Fläche eine bessere Vorstellung zu gewinnen, werde in der Ebene der Variabeln w ein Rechteck $ABCD$ abgegrenzt, dessen Ecken der Reihe nach die Punkte $w = 0,\ w = \frac{\omega}{2},\ \ w = \frac{\omega}{2} + \omega',\ \ w = \omega'$ sind, und der diesem Rechtecke entsprechende Theil der Fläche aufgesucht. Auf der Begrenzung dieses Rechteckes liegt für x und y nur ein einziger

Unstetigkeitspunkt, die Mitte der Seite DA, welcher der Werth $w = \frac{\omega'}{2}$ entspricht; dieser Punkt heisse F, ebenso heisse E die Mitte von BC, welchem Punkte $w = \frac{\omega + \omega'}{2}$ entspricht. Nach Ausschliessung von F sind x, y und z innerhalb und auf der Begrenzung des Rechteckes überall eindeutige, endliche und stetige Functionen von w; es liefert dieses Rechteck die conforme Abbildung eines vollständig und einfach begrenzten, stetig verlaufenden Theiles der Fläche.

In der Seite AB ist $q = 0$, also:

$$x = \sqrt{2}.\mu(p).\nu(p), \quad y = \lambda(p).\mu(p); \quad z = 0.$$

Diese Gleichungen stellen den ersten Quadranten der vorgeschriebenen Lemniscate dar und zwar wird derselbe, wenn p von 0 bis $\frac{\omega}{2}$ wächst, vom Scheitel zum Doppelpunkte hin beschrieben. Die Variable $t = u + vi$ durchläuft hiebei ebenfalls reelle Werthe, von $u = 0$ bis $u = \frac{3\pi}{4}$. In der Seite BC ist $w = \frac{\omega}{2} + iq$, und es zeigen die Formeln:

$$\lambda\left(\frac{\omega}{2} + iq\right) = \frac{\mu(iq)}{\nu(iq)}, \quad \mu\left(\frac{\omega}{2} + iq\right) = -\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\lambda(iq)}{\nu(iq)},$$

$$\nu\left(\frac{\omega}{2} + iq\right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\nu(q)},$$

dass nun

$$x = 0, \; y = 0, \; z = q$$

wird; q wächst von 0 bis $\frac{\omega'}{i} = \omega$ und man erhält auf der Minimalfläche das Stück der z-Axe von $z = 0$ bis $z = \omega$. In der t-Ebene entspricht dem Wege von B bis E, da nun $\sin\frac{t}{3} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\mu(iq)}{\nu(iq)}$ ist und die rechte Seite hier reelle Werthe von $\frac{1}{\sqrt{2}}$ bis 1 annimmt, das Stück der reellen Axe von $u = \frac{3\pi}{4}$ bis $u =$

$\frac{3\pi}{2}$. Im Punkte $x=0,\ y=0,\ z=\frac{\omega}{2}$ wird demnach die Fläche von der Ebene $y=0$ berührt, nachdem sie sich vom Anfangspunkte der Coordinaten längs der z-Axe, der Schraubenfläche ähnlich, hinaufgewunden hat. Dem Wege von E bis C entspricht in gleicher Weise in der t-Ebene das Stück der reellen Axe von $u=\frac{3\pi}{2}$ bis $u=\frac{9\pi}{4}$, die Fläche windet sich im selben Sinne an der z-Axe weiter hinauf. Dem von E nach T hinführenden geradlinigen Wege entspricht nun auf der Fläche, da hier $w=\frac{\omega'}{2}+p$ ist, nach den Formeln (2) die nach der Seite der negativen x hin sich erstreckende Hälfte der Geraden $y=0,\ z=\frac{\omega}{2}$. Durch diese tritt der in Rede stehende Flächenmantel in der Art hindurch, dass die Normale zur Fläche, welche im Punkte $x=0,\ y=0,\ z=\frac{\omega}{2}$ parallel der y-Axe ist, sich längs derselben stetig dem Parallelismus mit der z-Axe nähert. Es ist nämlich jetzt die Gleichung für t:

$$\sin\frac{t}{3}=\frac{1}{\sqrt{2}}.\lambda\left(\frac{\omega'}{2}+p\right)=\frac{1}{\lambda(p)}$$

p ist reell und nimmt auf dem Wege von E nach F von $\frac{\omega}{2}$ zu 0 ab, $\frac{1}{\lambda(p)}$ durchläuft die reellen Werthe von 1 bis ∞, t muss complex sein und hat im Anfange den Werth $\frac{3\pi}{2}$, setzt man $t=\frac{3}{2}\pi+vi$, so ergibt sich: $\sin\frac{t}{3}=\cos\frac{iv}{3}=\frac{1}{\lambda(p)}$ und da v, wie aus der Vergleichung der imaginären Theile auf den beiden Seiten der Gleichung:

$$\sin\frac{u+vi}{3}=\frac{1}{\sqrt{2}}\lambda(p+qi)$$

hervorgeht, für alle innerhalb des Rechteckes $ABCD$ gelegenen Punkte positiv sein muss, so durchläuft diese Variable jetzt die Werthe von 0 bis $+\infty$, ϑ jene von $\frac{\pi}{2}$ bis π.

In der Seite *CD* des Rechteckes ist: $w = \omega' + p$ und man hat p die Werthe von $\frac{\omega}{2}$ bis 0 zu geben. Da nun

$$\lambda(\omega'+p) = \lambda(p), \quad \mu(\omega'+p) = -\mu(p), \quad \nu(\omega'+p) = -\nu(p)$$

und $z = \omega$ ist, so entspricht dieser Seite auf der Fläche der vierte Quadrant der Lemniscate, welche in der Ebene $z = \omega$ liegt, vom Doppelpunkte nach dem Scheitel hin beschrieben. Hiebei geht t von $u = \frac{9\pi}{4}$ bis $u = 3\pi$ auf der reellen Axe.

In der letzten Seite *DA* ist $w = iq$, also, da $k' = k = \frac{1}{\sqrt{2}}$:

$$x = \sqrt{2} \cdot \frac{\nu(q)}{\mu(q)^2} = \sqrt{2} \frac{\nu(z)}{\mu(z)^2}, \quad y = 0.$$

z nimmt von ω nach 0 ab. Der Strecke *DF* entspricht nun der vom Scheitel der zuletzt erwähnten Lemniscate herabsteigende Ast der in der Ebene $y = 0$ gelegenen Curve. In der Ebene der Variabeln t entspricht diesem Wege die unendlich lange Begrenzung eines oberhalb der reellen Axe liegenden Streifens von $t = 3\pi$ bis $t = 3\pi + i . \infty$. Die Normale zur Fläche fällt also in die Ebene der Curve, und diese ist demnach eine geodätische Linie. In der Umgebung von f wachsen x und y über alle Grenzen; lässt man w diesen Punkt auf einem unendlich kleinen Kreise umgeben, so durchläuft y zuerst unendlich grosse negative Werthe, der entsprechende Punkt auf der Fläche legt eine im Unendlichen liegende Curve in einem Sinne zurück, welcher dem der eben ausgeführten Bewegung im Lemniscatenquadranten entgegengesetzt ist und wird dabei auf die untere Seite der Ebene $z = \frac{\omega}{2}$ geführt. Diesem Umlaufe entspricht in der t-Ebene die Strecke $u + i . \infty$ von $u = 3\pi$ bis $u = 0$; die Ebene $z = \frac{\omega}{2}$ ist eine asymptotische Ebene der Fläche. Der Strecke *FA* endlich entspricht der von der Asymptote $y = 0$, $z = \frac{\omega}{2}$ zum Ausgangspunkte der ganzen Begrenzung herabsteigende Ast der geodätischen Linie in der Ebene $y = 0$; t geht dabei von $+ i . \infty$ bis 0, ϑ von π bis $\frac{\pi}{2}$.

Legt man an das Rechteck *ABCD* nach der Seite der wachsenden p ein ihm congruentes, so entspricht demselben ein Flächentheil, dessen Punkte aus den Punkten des eben beschriebenen erhalten werden, wenn man z unverändert lässt, hingegen x in $-x$, y in $-y$ verwandelt. Bezeichnet man nämlich die zu w conjugirte Grösse mit w_1, so sind die sämmtlichen Punkte des zweiten Parallelogrammes durch die Werthe von $\omega - w_1$ dargestellt; nun ist:

$$\lambda(\omega - w_1) = \lambda(w_1); \quad \mu(\omega - w_1) = -\mu(w_1); \quad \nu(\omega - w_1) = \nu(w_1).$$

Conjugirten Werthen von w entsprechen auch conjugirte Werthe von λ, μ, ν, also ist:

$$\Re\{\mu(\omega - w_1).\nu(\omega - w_1)\} = -\Re\{\mu(w_1).\nu(w_1)\} = -\Re\{\mu(w).\nu(w)\}$$

u. s. f., woraus das angegebene Resultat folgt.

Dem nächsten an dieses zweite Rechteck sich anschliessenden von gleicher Grösse entspricht, da

$$\lambda(w+\omega) = -\lambda(w), \quad \mu(w+\omega) = -\mu(w), \quad \nu(w+\omega) = \nu(w),$$

also:

$$\mu(w+\omega).\nu(w+\omega) = -\mu(w).\nu(w); \quad \lambda(w+\omega).\mu(w+\omega) = \lambda(w).\mu(w);$$
$$\Re\{-i(\omega+w)\} = q$$

ist, das Spiegelbild des zuerst beschriebenen Flächentheiles gegen die Ebene $x = 0$, endlich dem letzten, das Periodenparallelogramm $0, 2\omega, \omega'+2\omega, \omega'$ vervollständigenden Rechtecke, derjenige Flächentheil, welcher das Spiegelbild des ersten gegen die Ebene $y = 0$ abgibt. Hiemit ist derjenige Theil der Fläche, welcher zwischen den Symmetrieebenen $z = 0$ und $z = \omega$ enthalten ist, vollständig beschrieben. Die übrigen Periodenparallelogramme in der w Ebene liefern einerseits, in der Richtung der q verfolgt, die periodischen Wiederholungen dieses Flächentheiles nach der z-Richtung, anderseits in der Richtung der p, die ganze Fläche unendlich oft beschrieben. Es hätte genügt, den durch das Rechteck $0, \frac{\omega}{2}, \frac{\omega+\omega'}{2}, \frac{\omega'}{2}$ abgebildeten Theil der Fläche aufzusuchen, und alle übrigen aus diesem mit Hilfe des bekannten Umstandes abzuleiten, dass jede Doppelgerade und jede ebene geodätische Curve eine Symmetrielinie der Fläche sein muss.

Die Differentialgleichung der Krümmungslinien einer Minimalfläche, deren Gleichungen in der Form 1) gegeben sind, lautet:

$$\psi'(t).dt^2 - \psi'(t'^2).dt'^2 = 0,$$

jene der Asymptotenlinien:

$$\psi'(t).dt^2 + \psi'(t').dt'^2 = 0.$$

Im vorliegenden Falle ist

$$\psi'(t) = -\frac{\sqrt{2}}{3}.\frac{1}{\sqrt{\cos\frac{2}{3}t}}.$$

Setzt man also:

$$J = \int_0^t \frac{dt}{\sqrt{\cos\frac{2}{3}t}} = \alpha + \beta . i,$$

so sind α und β die reellen Parameter der Krümmungslinien, $\alpha+\beta$ und $\alpha-\beta$ jene der Asymptotenlinien. Das Integral J gehört zu denjenigen hyperelliptischen Integralen, welche sich auf die Summe zweier elliptischen Integrale reduciren lassen. Setzt man:

$$\tan^2\frac{t}{3} = \frac{2\tau^2}{1+\tau^4},$$

so ergibt sich:

$$J = \sqrt{2}.\int_0^\tau \frac{1+\tau^2}{\sqrt{1-\tau^8}}.dt.$$

Nach den von Richelot im XXXII. Bande des Crelle'schen Journals gegebenen Formeln ist aber nun:

$$J = \frac{1}{2}\int_0^\zeta \frac{d\zeta}{\sqrt{(1-\zeta^2)(1-c^2\zeta^2)}} - \frac{\sqrt{2}-1}{2}\int_0^{\zeta'} \frac{d\zeta'}{\sqrt{(1-\zeta'^2)(1-c^2\zeta'^2)}},$$

wenn ζ und ζ' aus den Gleichungen:

$$\tau\sqrt{\frac{1-\tau^2}{1+\tau^2}} = (\sqrt{2}-1)\zeta = \zeta'$$

bestimmt werden und $c = \sqrt{2}-1$ gesetzt wird.

Setzt man:

$$\sqrt{2}.\mu(w).\nu(w) = x + i.x',$$
$$\lambda(w).\mu(w) = y + i.y',$$
$$-iw = z + i.z',$$

und versteht unter α eine reelle Grösse, so sind bekanntlich

$$\xi = x\cos\alpha - x'.\sin\alpha,\quad \eta = y\cos\alpha - y'\sin\alpha,\quad \zeta = z\cos\alpha - z'.\sin\alpha$$

die Coordinaten der Punkte einer zweiten Minimalfläche, welche jenen der ersten in der Art zugeordnet sind, dass die Flächen sich auf einander abwickeln lassen. Die Gleichungen ergeben die beiden Flächen in einer solchen relativen Lage, dass in den einander entsprechenden, also bei der Abwicklung auf einander fallenden Punkten die Richtung der positiven Normalen dieselbe ist. Unter den Elementen dieser Schaar der Biegungsflächen der gegebenen Minimalfläche ist dasjenige ausgezeichnet, welches dem Werthe $\alpha = \frac{\pi}{2}$ entspricht, die sogenannte „Bonnet'sche Biegungsfläche". Für sie ist:

$$\xi = -x' \quad \eta = -y', \quad \zeta = -z';$$

setzt man aber:

$$w = \frac{\omega + \omega'}{2} - i.w',$$

so erhält man aus den bekannten Formeln der linearen Transformation, da $k = k' = \frac{1}{\sqrt{2}}$ ist,

$$\lambda(w) = \sqrt{2}.\nu(w');\ \mu(w) = -i.\mu(w');\ \nu(w) = \frac{1}{\sqrt{2}}\cdot\lambda(w');$$

also:

$$\sqrt{2}.\mu(w).\nu(w) = -i.\lambda(w').\mu(w');$$

$$\lambda(w).\mu(w) = -i.\sqrt{2}.\mu(w').\nu(w');$$

$$-i.w = -w' - i\frac{\omega+\omega'}{2}.$$

Hienach sind die Gleichungen der erwähnten Biegungsfläche:

$$\xi = \Re\{\lambda(w').\mu(w')\}.$$

$$\eta = \Re\{\sqrt{2}.\mu(w').\nu(w')\}.$$

$$\zeta = \Re\left\{\frac{\omega+\omega'}{2} - i.w'\right\}.$$

Sie zeigen, dass diese Biegungsfläche der ursprünglichen Fläche congruent ist. Die Abwicklung der einen auf die andere lässt sich also auch als Abwicklung der ursprünglichen Fläche auf sich selbst betrachten.

Vertauscht man ξ und η und bestimmt $t_1 = u_1 + v_1 . i$ aus der Gleichung:

$$\sin\frac{t_1}{3} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \lambda(w'),$$

so hat die Biegungsfläche dieselbe Lage gegen das Coordinatensystem, wie die ursprüngliche und es haben u_1 und v_1 dieselbe Bedeutung wie u und v. Aus den Gleichungen:

$$\sin\frac{t}{3} = \frac{1}{\sqrt{2}}\lambda(w) = \nu(w'); \ \sin\frac{t_1}{3} = \frac{1}{\sqrt{2}}\lambda(w')$$

folgt nun:

$$\sin^2\frac{t}{3} = \cos^2\frac{t_1}{3}.$$

Also ist für die einander entsprechenden Punkte jetzt:

entweder: $u_1 = 6k\pi \pm (\frac{3}{2}\pi - u), \quad v_1 = \mp v;$

oder: $u_1 = 6k\pi \pm (\frac{3}{2}\pi + u); \quad v_1 = \pm v.$

Betrachtet man also jenen Theil der ursprünglichen Fläche, in welchem u von 0 bis $\frac{3}{2}\pi$, v von 0 bis $+\infty$ variirt, so lässt sich dieser Theil auf sich selbst in der Art abwickeln, dass jede Linie $u = u_0$ mit der in demselben Theile befindlichen Linie $u = \frac{3}{2}\pi - u_0$ zusammenfällt und überdies die Punkte mit gleichem absoluten Betrage von v, wobei die positiven Normalenrichtungen nach der Biegung in die entgegengesetzten übergegangen sind, auf einander zu liegen kommen. Die geodätische Linie in der Ebene $y = 0$ verwandelt sich in die Gerade $x < 0$, $y = 0$, $z = \frac{\omega}{2}$, welche denselben Flächentheil begrenzt, der

Lemniscatenquadrant in das Stück der z-Axe von $z = 0$ bis $z = \frac{\omega}{2}$, und umgekehrt. Die Linie $u = \frac{3\pi}{4}$, welche mit L bezeichnet werden möge, endlich kommt Punkt für Punkt an ihre frühere Stelle. Sie bildet also in diesem Flächentheile die gemeinsame Grenze zweier auf einander abwickelbarer Stücke und es entspricht dabei jeder ihre Punkte in Beziehung auf die Abwicklung sich selbst. Hieraus und aus dem Umstande, dass L keine Doppelcurve ist, lässt sich folgern, dass diese Linie eine geodätische Curve auf der Fläche sein muss. Denn sind a, b, c drei einander unendlich benachbarte Punkte derselben und d ein vierter diesen unendlich benachbarter Punkt der Fläche auf der einen Seite der Linie, so entspricht diesem ein Punkt d' auf der andern Seite so, dass $ad = ad'$, $bd = bd'$, $cd = cd'$ und die Dreiecke abd, bcd bei der Abwicklung respective auf abd', bcd' zu liegen kommen. In Folge dessen ist die Ebene abc, d. h. die Osculationsebene der Linie L im Punkte b eine Symmetrieebene für die L unendlich benachbarten Theile der Fläche, und es muss also, weil die Linie L keine Doppelcurve der Fläche ist, die Flächennormale in die Ebene abc fallen.

Dieses Ergebniss ist im vorliegenden Falle leicht analytisch zu bestätigen. Die Differentialgleichung der geodätischen Curven in den Coordinaten u und v wird nämlich hier, da $E = G$ und $F = 0$ ist:

$$E\frac{d^2u}{dv^2} + \frac{1}{2}\left\{\frac{\partial E}{\partial v}\left(\frac{du}{dv}\right)^3 - \frac{\partial E}{\partial u}\left(\frac{du}{dv}\right)^2 + \frac{\partial E}{\partial v}\cdot\frac{du}{dv} - \frac{\partial E}{\partial u}\right\} = 0,$$

wo:

$$E = \frac{1}{9}\cdot\frac{1+\cos 2vi}{\sqrt{\cos\frac{2}{3}(u+vi)\,.\,\cos\frac{2}{3}(u-vi)}}$$

zu setzen ist.

Hieraus folgt:

$$\frac{\partial E}{\partial u} = \frac{1+\cos 2vi}{27}\cdot\frac{\sin\frac{4}{3}u}{\left(\sqrt{\cos\frac{2}{3}(u+vi)\,.\,\cos\frac{2}{3}(u-vi)}\right)^3}.$$

Es wird $\frac{\partial E}{\partial u} = 0$ für $u = 0, \frac{3\pi}{4}, \frac{3\pi}{2}, \ldots$, und es genügen dann diese Werthe von u der Differentialgleichung. Die entsprechenden Linien sind also geodätische Curven. Von diesen sind, die Linien $u = \frac{3}{2}(2n+1)\pi$ die Doppelgeraden parallel der Axe der x, die Linien $u = 3n\pi$ die Curven in der Ebene $y = 0$ deren Asymptoten diese Geraden sind; endlich die Linien $u = \frac{3}{4}(2n+1)\pi$ die Schaar jener nicht ebenen, geodätischen Curven, zu welchen die oben erwähnte Linie L gehört.

Bei der Verwandlung der Minimalfläche in ihre „adjungirte" oder Bonnet'sche Biegungsfläche gehen bekanntlich die Krümmungslinien in Asymptotenlinien über und umgekehrt. Da nun längs der Linie L jede Tangente einer dieselbe kreuzenden Curve bei der Biegung nur eine Umklappung um die Tangente an L im Kreuzungspunkte erfährt, dabei aber eine Tangente an eine Krümmungslinie zu einer Tangente einer Asymptotencurve wird, so muss die Linie L die Winkel zwischen den Krümmungs- und den Asymptotenlinien überall halbiren. Sie schneidet also beide Curvenschaaren unter den constanten Winkeln von $22\frac{1}{2}$, resp. $67\frac{1}{2}°$, da die Elemente der letzteren sich überall unter einem Winkel von 45° treffen.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIV. Band. II. Heft.

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

XVI. SITZUNG VOM 1. JULI 1886.

Herr Prof. Dr. S. v. Wroblewski an der Universität in Krakau dankt für den ihm in der diesjährigen feierlichen Sitzung zuerkannten A. Freiherr v. Baumgartner'schen Preis.

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang übersendet eine Abhandlung des Herrn Maxim. Sternberg in Wien, betitelt: „Geometrische Untersuchung über die Drehung der Polarisationsebene im magnetischen Felde."

Herr Prof. Dr. A. Wassmuth an der Universität in Czernowitz übersendet eine mit Herrn Dr. G. A. Schilling gemeinschaftlich ausgeführte Arbeit: „Über eine experimentelle Bestimmung der Magnetisirungsarbeit".

Herr F. Wittenbauer, Privatdocent an der technischen Hochschule in Graz, übersendet eine Mittheilung, betitelt: „Sätze über die Bewegung eines ebenen Systems".

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über die Darstellung des Zusammenhanges zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustande der Materie durch die Isopyknen", von Herrn Prof. Dr. S. v. Wroblewski in Krakau.
2. „Zur Kenntniss der Fossilien des Miocäns bei Wieliczka und Bochnia", von Herrn Prof. J. Niedzwiedzki an der technischen Hochschule in Lemberg.
3. „Über die Abel'schen Integrale dritter Gattung, welche zu singularitätenfreien ebenen algebraischen Curven gehören" und
4. „Zur Theorie der binomischen Integrale", die vorgenannten zwei Abhandlungen von Herrn Dr. Georg Pick, Privatdocent an der deutschen Universität in Prag.

5. „Über die Brennpunktscurve der räumlichen Parabel", von Herrn Wilh. Wirtinger, stud. phil. an der Universität in Wien.
6. „Über eine ein-zweideutige Verwandtschaft zwischen Grundgebilden zweiter Stufe", von Herrn Adolf Schwarz, stud. phil. an der Universität in Wien.
7. „Der Bitterstoff des kranken Rothweines", von Herrn Dr. B. Haas, Adjunct der chemisch-physiologischen Versuchsstation zu Klosterneuburg.

Das w. M. Herr Prof. v. Barth überreicht drei in seinem Laboratorium ausgeführte Untersuchungen, und zwar:

1. „Zur Constitution des α-Dichinolins", von den Herren Prof. Dr. H. Weidel und H. Strache.
2. „Zur Kenntniss einiger Dichinolylverbindungen", von den Herren Prof. Dr. H. Weidel und G. Gläser.
3. „Zur Kenntniss des Claus'schen Dichinolins", von Herrn G. Jellinek.

Das w. M. Herr Hofrath J. Petzval überreicht eine von Herrn K. Skibinski, Ingenieur und Privatdocent an der technischen Hochschule in Lemberg, eingesendete Abhandlung, welche die Abbildung, Beschreibung und Theorie eines von Herrn Prof. Dr. L. Zmurko an der Universität in Lemberg erfundenen graphischen Apparates enthält, dem der Name: „Der Integrator" beigelegt wird.

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht folgende Abhandlungen:

1. „Über die durch einen Integralausdruck dargestellten Functionen", von Herrn Dr. F. Freih. Krieg v. Hochfelden, Privatdocent an der technischen Hochschule in Wien.
2. „Die Contourevolute axialer Schraubenflächen", von Herrn Prof. Jos. Tesař an der Staatsgewerbeschule in Brünn.

Das w. M. Herr Prof. J. Loschmidt überreicht eine zweite Mittheilung des Herrn Dr. James Moser in Wien, betitelt: „Elektrische und thermische Eigenschaften von Salzlösungen".

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit: „Über die Einwirkung von Chlor auf Crotonaldehyd“, von Herrn Dr. S. Zeisel.

Ferner überreicht Herr Prof. Lieben eine Abhandlung des Herrn Prof. Dr. K. Olszewski an der Universität zu Krakau: „Über Erstarrung des Fluorwasserstoffes, Phosphorwasserstoffes und Antimonwasserstoffes“ und eine Abhandlung des Herrn E. v. Bandrowski an der Staatsgewerbeschule zu Krakau: „Über die Oxydation des Diphenylamins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung“.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine für die Denkschriften bestimmte Abhandlung: „Über die Berechnung der Präcession, mit besonderer Rücksicht auf die Reduction eines Sternkataloges auf eine andere Epoche“.

Selbständige Werke, oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Saint-Lager, Récherches historiques sur les mots: Plantes males et Plantes femelles. Paris, 1884, gr. 8°.

Zepharovich, V. v., Über Brookit, Wulfenit und Skolezit. Leipzig, 1884; 8°.

Der Pohlke'sche Lehrsatz der Axonometrie und eine Verallgemeinerung desselben.

(Mit 1 Tafel.)

Von **Julius Mandl,**
k. k. Lieutenant im 1. Genieregimente.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Mai 1886.)

Dem Pohlke'schen Lehrsatze zufolge können drei in einer Ebene von einem Punkte aus unter beliebigen Winkeln gezogene, beliebig lange Strecken im Allgemeinen als die schiefen Projectionen dreier im Raume aufeinander senkrecht stehender, gleich langer Strecken angesehen werden.

Obzwar dieser Satz bereits mehrfach bewiesen wurde, so scheint mir der folgende Beweis dennoch von theoretischem und praktischem Interesse, da sich für die Verkürzungsverhältnisse der Axen eine einfachere Construction als nach den bisher bekannten Methoden ergibt und im Anschlusse hieran eine viel allgemeinere Form des erwähnten Lehrsatzes aufgestellt und bewiesen wird. Der vorliegende Beweis stützt sich auf die Construction der Contour der schiefen Projection eines Ellipsoïds aus den schiefen Projectionen von drei conjugirten Radien desselben, welche Construction zunächst durchgeführt werden soll.

Denkt man sich nämlich oa, ob, oc (Fig. 1) seien die schiefen Projectionen dreier im Raume von einem Punkte ausgehender Strecken (welche $\mathfrak{oa}$, $\mathfrak{ob}$, $\mathfrak{oc}$ heissen mögen), so können diese drei Strecken stets als drei conjugirte Radien eines Ellipsoïds betrachtet werden. Die durch $\mathfrak{oa}$ und $\mathfrak{ob}$ gelegte Diametralebene dieses Elipsoïds ($\mathfrak{E}$) schneidet dasselbe nach einer Ellipse $\mathfrak{e}_1$, deren schiefe Projection e_1 ist, und je zwei conjugirte Halbmesser dieser Ellipse $\mathfrak{e}_1$ bilden mit $\mathfrak{oc}$ ein System dreier conjugirter Radien desselben Ellipsoïds $\mathfrak{E}$.

Von den Halbmessern der Ellipse $\mathfrak{e}_1$ liegt einer (derselbe möge $\mathfrak{ob}$ heissen) in der durch $\mathfrak{oc}$ gelegten projicirenden Ebene. Seine schiefe Projection *od* wurde mit Hilfe des der Ellipse e_1 affin verwandten Kreises $a\varepsilon\beta\delta$ construirt.

Der dem Halbmesser $\mathfrak{ob}$ der Ellipse $\mathfrak{e}_1$ conjugirte Radius möge $\mathfrak{oe}$ heissen und wurde dessen schiefe Projection in *oe* gefunden.

Beschreibt man nun wieder über den conjugirten Radien $\mathfrak{ob}$ und $\mathfrak{oc}$ eine Ellipse, so bilden je zwei conjugirte Halbmesser dieser Ellipse mit $\mathfrak{oe}$ ein neues System dreier conjugirter Radien des Ellipsoïds $\mathfrak{E}$.

Von den Halbmessern dieser Ellipse hat einer ($\mathfrak{oo}_1$) die Richtung der projicirenden Strahlen, daher seine schiefe Projection mit dem Punkte *o* zusammenfällt. Der diesem Radius conjugirte ($\mathfrak{of}$) hat seine schiefe Projection in *of*, welche mit Hilfe des Kreises $c\mu\lambda\nu$ construirt wurde.

Da nun $\mathfrak{oo}_1$ die Richtung der projicirenden Strahlen hat, so bildet die über $\mathfrak{oe}$ und $\mathfrak{of}$ beschriebene Ellipse die Berührungslinie des dem Ellipsoïde $\mathfrak{E}$ umschriebenen projicirenden Cylinders und es ist daher die über *of* und *oe* beschriebene Ellipse e_2 die Contour der schiefen Projection des Ellipsoïds $\mathfrak{E}$.

Es gibt nun eine unendliche Anzahl von Ellipsoïden, welche die Ellipse e_2 zur schiefen Projection haben, wobei sich nicht nur die Gestalt des Ellipsoïds, sondern auch die Richtung der projicirenden Strahlen ändern kann. Jedes dieser Ellipsoïde muss nun drei conjugirte Halbmesser besitzen, welche sich in *oa*, *ob*, *oc* projiciren. Denn legt man durch die Ellipse e_1 einen projicirenden Cylinder, so schneidet derselbe ein solches Ellipsoïd nach zwei Ellipsen und in jeder dieser Ellipsen gibt es zwei conjugirte Radien, die sich in *oa* und *ob* projiciren.

Desgleichen lässt sich auf so einem Ellipsoïde eine Ellipse zeichnen, deren schiefe Projection die über den Halbmessern *oa* und *oc* construirte Ellipse bildet und in dieser Ellipse gibt es wieder zwei Halbmesser, welche sich in *oa* und *oc* projiciren.

Dasselbe gilt auch für *ob* und *oc*.

Im Ganzen gibt es in jedem Ellipsoïde, welches sich in e_2 projicirt, bei einer angenommenen Richtung der projicirenden Strahlen, zwei Halbmesser, die sich in *oa*, ferner zwei, die sich

in *ob* und zwei, die sich in *oc* projiciren. Diese 6 Halbmesser bilden zwei Systeme dreier conjugirter Halbmesser des Ellipsoïds.

Denkt man sich nun eine Kugel, deren schiefe Projection die Ellipse e_2 bildet, so sind *oa, ob, oc* die schiefen Projectionen dreier aufeinander senkrecht stehender Radien dieser Kugel, beziehungsweise es hat diese Kugel zwei Systeme von drei aufeinander senkrecht stehenden Halbmessern, die sich in *oa, ob, oc* projiciren.

Da es nun immer eine solche Kugel gibt, so wäre damit die Richtigkeit des obgenannten Lehrsatzes dargethan.

Die wahre Grösse des Kugelhalbmessers ist gleich der kleinen Halbaxe *oB* der Ellipse e_2, daher sind die Verkürzungsverhältnisse der Axen des Axensystems *oa, ob, oc*:

$$\frac{oa}{oB}, \quad \frac{ob}{oB}, \quad \frac{oc}{oB}.$$

Die Richtung der projicirenden Strahlen ergibt sich aus der Richtung ihrer orthogonalen Projection auf der Bildfläche, welche mit der Richtung der grossen Axe der Ellipse e_2 übereinstimmt und aus dem Winkel ω (Fig. 1), welchen die projicirenden Strahlen mit der Bildfläche einschliessen.

Es ist nun auch klar, dass es vier Systeme von drei aufeinander senkrecht stehenden gleich grossen Strecken gibt, deren schiefe Projection *oa, ob, oc* sind, denn der Winkel ω kann in zwei Richtungen aufgetragen werden und jeder dieser Richtungen entsprechen zwei solche Systeme.

Der Eingangs citirte Lehrsatz ist ein specieller Fall des folgenden:

„Je drei in einer Ebene von einem Punkte aus in beliebigen Richtungen gezogene, beliebig lange Strecken *oa, ob, oc* (Fig. 4) können im Allgemeinen als die schiefen Projectionen dreier im Raume von einem Punkte ausgehender Strecken (in Figur 2 durch die orthogonalen Projectionen $o'a'$, $o'b'$, $o'c'$ und $o''a''$, $o''b''$, $o''c''$ dargestellt), welche mit einander beliebige Winkel (φ, ψ, θ) einschliessen und deren Längen in einem beliebigen Verhältnisse zu einander stehen, betrachtet werden.“

Es lässt sich nämlich aus dem Systeme *oa, ob, oc* (Fig. 4) ein neues System *oA, oB, oC* (Fig. 4) construiren, welches bei derselben, vorderhand noch unbekannten Richtung der projicirenden Strahlen, die schiefe Projection dreier auf einander senkrecht stehender gleich langer Strecken ist.

Zu diesem Zwecke wurde in Figur 2 eine körperliche Ecke mit den Seiten φ, ψ, θ construirt und auf den Kanten dieser Ecke die in dem beliebig angenommenen Verhältnisse zu einander stehenden Strecken aufgetragen.

Von der über $o'a'$ und $o'b'$ (Fig. 2) beschriebenen Ellipse wurden nun die Halbaxen $o'd'$ und $o'e'$ construirt, und auf denselben die gleich langen — aber sonst beliebig grossen — Strecken $o'k'$ und $o'f'$ aufgetragen. Ferner wurden in dem aus dem Mittelpunkte o' mit dem Halbmesser $o'f' = o'k'$ gezeichneten Kreise zwei aufeinander senkrecht stehende Radien $o'A'$ und $o'g'$ gezogen, von denen der letztere mit $o'c'$ — der orthogonalen Projection von *oc* auf die Ebene *oab* — zusammenfällt.

Die durch $o'c'$ gehende verticale Ebene wurde nun um eine durch o' gehende verticale Gerade in die Lage $o'c'_0$ — parallel zur verticalen Projectionsebene — gedreht, so dass sich die Strecken *og* und *oc* in ihren verticalen Projectionen $o''g''_0$ und $o''c''_0$ in ihrem wirklichen Verhältnisse zu einander zeigen.

Von der über $o''g''_0$ und $o''c''_0$ beschriebenen Ellipse wurden nun wieder die Halbaxen $o''h''_0$ und $o''i''_0$ construirt und auf denselben die Strecken $o''B''_0 = o''C''_0 = o''g''_0$ aufgetragen.

Führt man nun diese, in der durch $o'c'_0$ gehenden Verticalebene befindlichen, Strecken wieder in die Verticalebene $o'c'$ zurück, so erhält man drei aufeinander senkrecht stehende Strecken *oA, oB, oC* von gleicher Länge, deren schiefe Projectionen — von einem für alle drei Strecken gleichen Verkürzungsfactor abgesehen — in Figur 4 construirt wurden.

Zu diesem Behufe wurden zunächst die den Axen $o'd'$ und $o'e'$ der Ellipse $a'e'b'd'$ (Fig. 2) entsprechenden Radien *od* und *oe* der Ellipse *aebd* (Fig. 4) bestimmt. Hiezu wurde in Figur 2 ein der Ellipse $a'e'b'd'$ affin verwandter Kreis $a'\varepsilon\beta\delta$ und in Figur 4 ein der Ellipse *aebd* affin verwandter Kreis $a\varepsilon\beta\delta$ gezogen. In Figur 2 wurden sodann die den Axen $o'd'$ und $o'e'$ der Ellipse $a'e'b'd'$ entsprechenden Radien $o'\delta$ und $o'\varepsilon$ des Kreises $a'\varepsilon\beta\delta$ con-

struirt und diese Radien in den Kreis $a\varepsilon\beta\delta$ (Fig. 4) übe indem

$$\sphericalangle a'o'\varepsilon \text{(Fig. 2)} = ao\varepsilon \text{(Fig. 4)}$$
$$\text{und } \sphericalangle a'o'\delta \text{(Fig. 2)} = ao\delta \text{(Fig. 4)}$$

gemacht wurde. Sodann wurden in Figur 4 die den Radi und $o\varepsilon$ des Kreises $a\varepsilon\beta\delta$ entsprechenden Halbmesser *od* u der Ellipse *aebd* construirt.

Um auf diesen Halbmessern die Punkte *k* und *f* zu stimmen, welche den Punkten *k'* und *f'* der Figur 2 entsprecl wurden in Figur 3 auf den Schenkeln des Reductionswinkels Strecken *op*, *o*1, *o*2 aufgetragen, welche den aus Figur 2 e nommenen Strecken *o'k'*, *o'd'*, *o'e'* beziehungsweise gleich sin ferner wurden die Strecken *o*I und *o*II (Fig. 3) jenen *od* und *o* (Fig. 4) beziehungsweise gleich gemacht; sodann wurden $Ip_1 \| 1p$ und $IIp_2 \| 2p$ gezogen und endlich op_1 und op_2 in die Figur 4 nach *ok* und *of* übertragen.

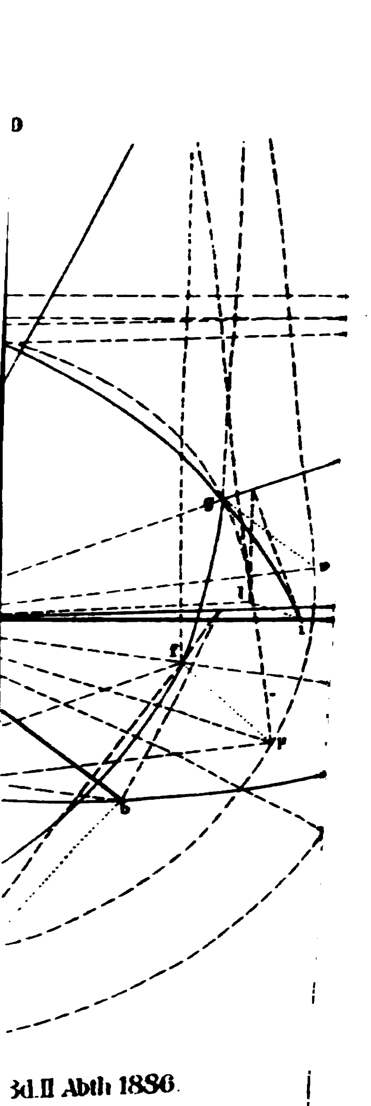
Dem Kreise *k'A'f'g'* (Fig. 2) entspricht nun die über den conjugirten Halbmessern *ok* und *of* (Fig. 4) beschriebene Ellipse und in dieser wurden die Halbmesser *oA* und *og*, den Kreisradien *o'A'* und *o'g'* (Fig. 2) entsprechend, auf die vorhin erwähnte Art bestimmt.

In gleicher Weise wurden in der über *og* und *oc* (Fig. 4) beschriebenen Ellipse die Radien *oh* und *oi*, — entsprechend $o''h''_0$ und $o''i''_0$ (Fig. 2), — bestimmt, auf welchen sich die Punkte *B* und *C*, entsprechend den Gleichungen:

$$\frac{oB}{oh} \text{(Fig. 4)} = \frac{o''B''_0}{o''h''_0} \text{(Fig. 2)}$$
$$\text{und } \frac{oC}{oi} \text{(Fig. 4)} = \frac{o''C''_0}{o''i''_0} \text{(Fig. 2)}$$

mit Hilfe des Reductionswinkels (Fig. 3) ergaben.

Bestimmt man nun die Richtung der projicirenden Strahlen so, dass *Ao*, *Bo*, *Co* (Fig. 4) als die Projectionen dreier aufeinander senkrecht stehender Strecken von gleicher Grösse erscheinen, so werden bei dieser Richtung der projicirenden Strahlen *oa*, *ob*, *oc* die Projectionen dreier unter den Winkeln φ, ψ, θ zu einander geneigter Strecken, welche in dem (in Figur 2) angenommenen Verhältnisse zu einander stehen, bilden.



Bd.II Abth 1886.

Nehmen wir nun an, es wäre die Richtung der Projectionsstrahlen und die Verkürzungsverhältnisse der Axen *oA*, *oB*, *oC* so wie dies in Figur 1 gezeigt wurde, construirt worden. Diese Verkürzungsverhältnisse seien: $\frac{oA}{r}, \frac{oB}{r}, \frac{oC}{r}$. Dann lassen sich auch hieraus sofort die Verkürzungsverhältnisse der Axen *oa*, *ob*, *oc* bestimmen, indem man zuerst in Figur 2 die Strecken $o'a'$, $o'b'$, $o'c''_0$ nach dem Verhältnisse $\frac{o'g'}{r}$ reducirt und diese reducirten Strecken zu den Längen der Axen *oa*, *ob*, *oc* (Fig. 4) ins Verhältniss setzt. Man erhält auf diese Weise als Verkürzungsverhältnisse der Axen *oa*, *ob*, *oc* die Werthe:

$$\frac{o'g'}{r} \cdot \frac{o'a'}{oa}, \quad \frac{o'g'}{r} \cdot \frac{o'b'}{ob}, \quad \frac{o'g'}{r} \cdot \frac{o''c''_0}{oc}.$$

Es dürfte sich jedoch im Allgemeinen empfehlen, an Stelle des schiefwinkligen Axensystems *oa*, *ob*, *oc* das rechtwinklige *oA*, *oB*, *oC* zu weiteren Constructionen zu benützen.

Bestimmung der Brennweite einer Concavlinse mittelst des zusammengesetzten Mikroskopes.

Von Dr. **W. Pscheidl.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Mai 1886.)

Obwohl es schon mehrere Methoden gibt, welche die Bestimmung der Brennweite einer Concavlinse ermöglichen, dürfte doch ein Verfahren nicht unwillkommen sein, das sich durch Einfachheit in der Ausführung und durch eine grosse Genauigkeit auszeichnet. Ich erlaube mir daher, dieses Verfahren hier mitzutheilen.

An den Tubus eines zusammengesetzten Mikroskopes, welcher mittelst eines Triebes gehoben und gesenkt werden kann, wird ein Millimetermassstab parallel zur Längenaxe desselben angeschraubt und der zugehörige Nonius am Stativ befestigt. Ausserdem kommt ein Ocularmikrometer und ein zweites Mikrometer, das als Object auf die Blendung gelegt wird, zur Verwendung. Nun wird das Mikroskop eingestellt und nachgesehen, wie viel Scalentheile des Objectes sich mit einer ganzen Anzahl von Scalentheilen des Ocularmikrometers decken. Hierauf wird die Cylinderblendung (bei einer andern Blendung muss man sich allerdings auf eine andere Weise helfen) mit dem Objecte in ihrer Hülse bis unter die Ebene des Tischchens gesenkt und die zu untersuchende Linse über dem Objecte auf das Tischchen gelegt. Kleine Linsen müssen natürlich mit einer entsprechenden Fassung umgeben werden, wenn sie es nicht schon sind, welche grösser ist, als die Öffnung des Tischchens. Durch Senken, beziehungsweise Heben des Objectes mittelst der Blende kann man bald jene Lage finden, bei welcher jetzt das Object durch die Concavlinse mit dem Mikroskop betrachtet nur halb so gross erscheint, als bevor die Linse eingeschaltet wurde. Jetzt hat man bloss den Stand des Mikroskoprohres am Massstabe und Nonius abzulesen, die Linse wegzunehmen und auf das in seiner Lage gelassene Object ein-

zustellen. Um zu erfahren, um wie viel das Mikroskop gesenkt wurde, wird abermals der Stand des Mikroskoprohres am Massstabe abgelesen. Die doppelte Differenz der beiden Ablesungen ist dann, wie sich leicht nachweisen lässt, gleich der Brennweite der Linse, falls man von der Dicke der Linse absieht. Denn bedeuten F die Brennweite einer Concavlinse, a die Entfernung eines Gegenstandes von derselben und f die Bildweite, so ist $\frac{1}{f} = -\left(\frac{1}{F} + \frac{1}{a}\right)$, oder, wenn man bloss den absoluten Werth von f ins Auge fasst, $\frac{1}{f} = \frac{1}{F} + \frac{1}{a}$.

Bezeichnet man noch die Länge des Gegenstandes mit g und jene seines Bildes mit b, so hat man, weil $b = \frac{g}{2}$ ist, $g : b = a : f = 2 : 1$.

Daraus und aus der Gleichung für f ergibt sich $a = 2f = F$.

Befindet sich also ein Gegenstand in einer Entfernung von der Linse gleich der Brennweite, so erscheint ein halb so grosses Bild davon in der halben Brennweite auf derselben Seite der Linse. Hat man daher ein Mikroskop auf das Bild eines Gegenstandes, der sich in der Brennweite hinter einer Concavlinse befindet, eingestellt, so muss man nach der Entfernung der Linse, um den Gegenstand selbst deutlich zu sehen, das Mikroskop demselben um die halbe Brennweite jener Linse nähern. Achtet man darauf, dass bei der jedesmaligen Einstellung die Bilder des Objectes und des Ocularmikrometers keine Parallaxe zeigen, so werden ungleich scharfe Einstellungen thunlichst vermieden.

Als Object verwendete ich ein Glasmikrometer, auf welchem 5 Mm. in 50 gleiche Theile getheilt waren.

Da das Ocularrohr des Mikroskopes ausgezogen werden konnte, so konnte ich bei verschiedenen Vergrösserungen beobachten und die Resultate gegenseitig controliren. Die Vergrösserung wurde von einer 35fachen bis zu einer 25fachen variirt. Um nämlich auf das Bild des Objectes nach Einschaltung der Linse einstellen zu können, wenn sich der Gegenstand in der Brennweite der Linse befindet, muss die Distanz des unteren Randes des Objectivs, wenn das Mikroskop auf ein Object ein-

gestellt ist, von letzterem mindestens um die halbe Linsendicke grösser sein als die halbe Brennweite der zu untersuchenden Linse. Deshalb ist man auf schwache Vergrösserungen angewiesen. Bei meinen Untersuchungen betrug bei 35facher Vergrösserung diese Distanz 16·3 Mm. und bei 25facher Vergrösserung 18·1 Mm. Um diese Distanz zu ermöglichen, musste ich vom schwächsten Objectiv eine Linse abschrauben.

Um ein Urtheil über die Verlässlichkeit meiner Methode zu ermöglichen, will ich die Ergebnisse meiner Untersuchungen mittheilen. Bestimmt wurden die Brennweiten der vier Ocularlinsen eines Galilei'schen Fernrohrs. Für jede Linse wurden sieben Bestimmungen gemacht. Zuerst wurde das Ocularrohr des Mikroskopes so weit ausgezogen, dass nach der Einstellung ohne Linse fünf Scalentheile des Objectes sich mit 20 Theilen des Ocularmikrometers deckten, dann mit 19, 18, 17, 16, 15 und 14. Wurde die Linse eingeschaltet, so mussten zehn Scalentheile des Bildes, welches man vom Gegenstande durch die Linse sah, mit je der gleichen Anzahl von Theilen des Ocularmikrometers, die vor Einschaltung der Linse durch fünf Theile des Objectes gedeckt wurden, durch eine entsprechende Verschiebung der Blendung sammt dem Objecte zur Deckung gebracht werden. Das Weitere ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich. (Siehe Seite 69.)

Auch die Linsendicke kann man nachträglich noch berücksichtigen, wenn man will. Hat man es z. B. mit einer gleichseitigen Concavlinse zu thun, wie es hier der Fall ist und setzt man die Dicke der Linse gleich d, so fallen beide Hauptebenen in die Linse, und zwar die erste fast genau $\frac{d}{3}$ hinter den Scheitel der ersten brechenden Fläche und die zweite Hauptebene um eben so viel vor den Scheitel der zweiten Fläche der Linse, so dass man den Abstand der beiden Hauptebenen gleich $\frac{d}{3}$ setzen kann. Da die Bildweite von der zweiten Hauptebene, die Gegenstandsweite aber von der ersten an gezählt wird, so ist, wenn $a = F$ ist, die Entfernung e des Gegenstandes von der zweiten Hauptebene

$$e = F + \frac{d}{3},$$

Nummer der Linse	Zahl der Scalentheile des Ocularmikrometers, welche von 5 Theilen des Objectes gedeckt wurden	Einstellung des Mikroskopes während die Linse eingeschaltet war in Millimetern	Einstellung des Mikroskopes nach Wegnahme der Linse in Millimetern	Differenz in Millimetern	Brennweite in Millimetern	Mittelwerth in Millimetern
	20	43·1	32·2	10·9	21·8	
	19	43·3	32·35	10·95	21·9	
	18	43·6	32·6	11	22	
I	17	43·85	32·9	10·95	21·9	21·885
	16	44·1	33·2	10·9	21·8	
	15	44·5	33·5	11	22	
	14	44·9	34	10·9	21·8	
	20	32·6	24	8·6	17·2	
	19	32·8	24·2	8·6	17·2	
	18	33	24·4	8·6	17·2	
II	17	33·3	24·7	8·6	17·2	17·2
	16	33·6	25	8·6	17·2	
	15	34	25·4	8·6	17·2	
	14	34·4	25·8	8·6	17·2	
	20	34·3	27·4	6·9	13·8	
	19	34·5	27·6	6·9	13·8	
	18	34·7	27·8	6·9	13·8	
III	17	35	28·1	6·9	13·8	13·743
	16	35·3	28·4	6·9	13·8	
	15	35·6	28·8	6·8	13·6	
	14	36	29·2	6·8	13·6	
	20	36·5	32	4·5	9	
	19	36·6	32·2	4·4	8·8	
	18	36·9	32·5	4·4	8·8	
	17	37·2	32·7	4·5	9	8·93
	16	37·5	33	4·5	9	
	15	37·8	33·3	4·5	9	
	14	38·3	33·85	4·45	8·9	

und weil dann f absolut genommen gleich $\frac{F}{2}$ ist, so ist

$$e - f = \frac{F}{2} + \frac{d}{3};$$

das ist aber die Strecke, um welche man das Mikroskop, welches während der Einschaltung der Linse auf das Bild des Objectes eingestellt war, nach Wegnahme der Linse senken muss, um den Gegenstand selbst ebenso scharf zu sehen.

Nennen wir sie s, so ist $F = 2s - \frac{2d}{3}$. Will ich also bei meinen Linsen die Dicke derselben berücksichtigen, so muss ich von jedem der oben gefundenen Resultate zwei Drittel der entsprechenden Linsendicke subtrahiren. Die Linsendicken wurden mittelst eines Fühlhebels gemessen, den mir Herr Reichert, Optiker in Wien, bereitwilligst lieh, wofür ich mir demselben an dieser Stelle meinen besten Dank auszudrücken erlaube. Auch das Mikroskop nebst Adaptirung zu diesen Messungen ist von demselben. Setzen wir die Dicken der Linsen ihren Nummern entsprechend gleich d_1, d_2, d_3 und d_4 und die Brennweiten gleich F_1, F_2, F_3 und F_4, so haben wir dann, weil $d_1 = 0 \cdot 96$ Mm., $d_2 = 1 \cdot 06$ Mm., $d_3 = 0 \cdot 84$ Mm. und $d_4 = 0 \cdot 4$ Mm. gefunden wurde, $F_1 = 21 \cdot 24$ Mm, $F_2 = 16 \cdot 5$ *Mm*, $F_3 = 13 \cdot 18$ Mm. und $F_4 = 8 \cdot 67$ Mm.

Zur Theorie der an einer allgemeinen Curve dritter Ordnung hinerstreckten Integrale und der von ihnen abhängenden elliptischen Functionen.

Von Dr. **Georg Pick** in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juni 1886.)

Im Folgenden erlaube ich mir der hohen Akademie eine Reihe neuer Formeln zur Theorie der elliptischen Functionen vorzulegen. Sie erwuchsen zunächst aus der Forderung, die Weierstrass'schen Transcendenten

$$pu, \; p'u, \; \sigma u$$

durch die beiden Grenzen des beliebig an einer Curve dritter Ordnung hinerstreckt gedachten Integrals erster Gattung u auszudrücken. An diejenigen Formeln, welche die Lösung dieser Aufgabe besorgen, schliesst sich dann noch eine Reihe weiterer, welche im Gegensatze zu den ersteren nicht von zwei, sondern von drei Punkten der Curve abhängen, und aus welchen als ganz specieller Fall die von Herrn Brioschi[1] für die Transformation des Integrals erster Gattung in die Weierstrass'sche Normalform gegebenen Relationen hervorgehen.

Ich gebe die sämmtlichen Formeln ohne Herleitung, weil sich dieselben, einmal aufgestellt, sofort durch Übergang zur Weierstrass'schen Normalcurve verificiren lassen, wie jedesmal ausgeführt werden soll. Es beruht diese Möglichkeit auf der Natur der in den Formeln auftretenden Ausdrücke, welche nämlich insgesammt Covarianten der Curve sind.[2] Dieses ist auch der Grund, warum im Folgenden durchwegs an der Aronhold'schen symbolischen Bezeichnungsweise festgehalten ist.

---

[1] Crelle's Journal, Bd. 63, pag. 30.

[2] Man vergleiche F. Klein, Über hyperelliptische Sigmafunctionen, Math. Ann. Bd. 27, insbes. §. 12.

1.

Es sei

$$a_x^3 \equiv b_x^3 \equiv c_x^3 = 0$$

die Gleichung der Grundcurve dritter Ordnung; x, y seien zwei Punkte derselben, k ein ganz willkürlicher Punkt der Ebene. Man setze

$$u = \int_y^x \frac{(k\zeta d\zeta)}{a_k a_\zeta^2}$$

in bekannter Bezeichnungsweise. Es drücken sich dann pu und $p'u$ in folgender Art durch x und y aus:

$$pu = \frac{2a_k a_x^2 . b_k b_y^2 + a_k a_x a_y . b_k b_x b_y - a_k^2 a_x . b_x b_y^2 - a_k^2 a_y . b_x^2 b_y}{3(kxy)^2}; \qquad \text{I)}$$

$$p'u = \frac{2a_k a_x a_y . b_k b_x^2 . c_k c_y^2 - a_k^2 a_x . b_k b_y^2 . c_x^2 c_y - a_k^2 a_y . b_k b_x^2 . c_x c_y^2 + a_k^3 . b_x^2 b_y . c_x c_y^2}{(kxy)^3}. \qquad \text{II)}$$

Und zwar sind diese Ausdrücke (ähnlich wie der oben hingeschriebene für u selbst) von dem willkürlichen Hilfspunkt k nur scheinbar abhängig.

Man bezeichne ferner mit z einen auf der Curve gelegenen sonst beliebigen Punkt. Setzt man dann zur Abkürzung

$$Q(x,y) = -\int_y^x \int_y^x \frac{(k\zeta d\zeta)}{a_k a_\zeta^2} \cdot \frac{(k'\zeta' d\zeta')}{a_{k'} a_{\zeta'}^2} \cdot \frac{a_z a_\zeta a_{\zeta'} . b_z b_\zeta b_{\zeta'} - a_z a_\zeta^2 . b_z b_{\zeta'}^2 - a_\zeta a_z^2 . b_\zeta b_{\zeta'}^2 - a_{\zeta'} a_z^2 . b_{\zeta'} b_\zeta^2}{3(z\zeta\zeta')^2},$$

so wird

$$\sigma^2 u = \frac{(zxy)^2}{a_z a_x^2 \cdot b_z b_y^2} \cdot e^{Q(x,y)}. \qquad \text{III)}$$

Auch diese Formel enthält ebensowohl die ganz willkürlichen Punkte k, k', wie den auf der Curve willkürlichen Punkt z nur scheinbar.

Um die angegebenen Formeln zu verificiren, specialisire man jetzt in folgender Weise:

$$a_x^3 \equiv \frac{3}{2}(4x_1^3 - g_2 x_1 x_2^2 - g_3 x_2^3 - x_2 x_3^2);$$

$$x_1 = pv, \quad x_2 = 1, \quad x_3 = p'v:$$

$$y_1 = pw, \quad x_2 = 1, \quad y_3 = p'w;$$

$$k_1 = k_1' = z_1 = 0, \quad k_2 = k_2' = z_2 = 0, \quad k_3 = k_3' = z_3 = 1.$$

Es erhält hiedurch u den Werth

$$u = v - w;$$

die Formeln I) und II) gehen in die bekannten Ausdrücke von $p(v-w)$, $p'(v-w)$ durch pv, pw, $p'v$, $p'w$ über, während III) die Identität

$$\sigma^2(v-w) = \frac{(pv-pw)^2}{p'v \cdot p'w} \cdot e^{-\int_w^v \int_w^v d\varphi d\psi \cdot p(\varphi+\psi)}$$

liefert.[1] Wegen der Unabhängigkeit der aufgestellten Formeln von den verwendeten Hilfspunkten und der schon oben hervorgehobenen Invarianteneigenschaft der in dieselben eingehenden Grössen ist die Richtigkeit derselben hiemit strenge dargethan.

2.

Es seien jetzt drei Punkte der Curve gegeben: x, y, z. Bezeichnet x' den dritten Schnittpunkt der Geraden $\overline{yz}$ mit der Curve, und werden analog die Punkte y' und z' definirt, so ist bekanntlich

$$\int_{x'}^{x} \frac{(k\zeta d\zeta)}{a_k a_\zeta^2} = \int_{y'}^{y} \frac{(k\zeta d\zeta)}{a_k a_\zeta^2} = \int_{z'}^{z} \frac{(k\zeta d\zeta)}{a_k a_\zeta^2};$$

[1] S. Weierstrass-Schwarz, Formeln und Lehrsätze zum Gebrauche der elliptischen Functionen, sowie F. Klein, a. a. O.

der gemeinsame Werth dieser drei Integrale werde jetzt mit u bezeichnet. Ich beschränke mich hier auf die Angabe der Formeln für pu und $p'u$. Es wird

$$pu = \frac{a_x a_y a_z \,.\, b_x b_y b_z - a_x a_y^2 \,.\, b_x b_z^2 - a_y a_z^2 \,.\, a_y a_x^2 - a_z a_x^2 \,.\, a_z a_y^2}{3(xyz)^2}; \qquad \mathrm{I}')$$

$$p'u = \frac{a_y^2 a_z \,.\, b_z^2 b_x \,.\, c_x^2 c_y - a_y a_z^2 \,.\, b_z b_x^2 \,.\, c_x c_y^2}{(xyz)^3}. \qquad \mathrm{II}')$$

Diese Formeln bedürfen keiner neuerlichen Verification. Denn sie gehen aus den früheren I), II) sofort dadurch hervor, dass man das dortige y durch x' ersetzt, den willkürlichen Punkt k nach z verlegt, und endlich den Ausdruck von x' durch y und z in die Formeln einträgt.

Aus I') und II') erhält man durch Übergang zur Grenze

$$x = y = z$$

die oben erwähnten Brioschi'schen Formeln, wie hier nicht näher auseinandergesetzt zu werden braucht.

Über die Wirkung verschiedener Farbstoffe auf das Verhalten des Bromsilbers gegen das Sonnenspectrum.

II. Abhandlung.

(Mit 2 Holzschnitten.)

Von Dr. J. M. Eder,

Professor an der Staatsgewerbeschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juni 1886.)

Im Anschlusse an meine vorhergegangenen Arbeiten[1] über das Verhalten des Bromsilbers gegen das Sonnenspectrum und den Einfluss von zugesetzten Farbstoffen hiebei, untersuchte ich eine Reihe von Farbstoffen, wobei ich mein Augenmerk auf homologe oder isomere Farbstoffe richtete und solche, soweit sie mir zugänglich waren, in den Kreis meiner Untersuchungen einbezog.

In meiner kurzen vorläufigen Notiz im Wiener Akademie-Anzeiger vom 1. April 1886 erwähnte ich die wichtigeren dieser neuen Sensibilisatoren, deren Eigenschaften ich nunmehr eingehender beschreibe. Zugleich nahm ich Rücksicht auf den Einfluss der Anwesenheit von Bromkalium im Bromsilber, sowie auf den Zusammenhang zwischen Absorption und Sensibilisirung und die Wichtigkeit, welche gelbe oder rothe Schirme vor dem Spectralapparate für die Spectrumphotographie mit gefärbtem und gewöhnlichem Bromsilber erlangen können.

---

[1] Über das Verhalten der Haloïdverbindungen des Silbers etc. (Sitzungsberichte der kais. Akad. der Wissensch. Wien, II. Abth, Bd. XC Dec.-Heft. 1884.) — Über die Wirkung verschiedener Farbstoffe auf das Verhalten des Bromsilbers gegen das Sonnenspectrum. Erste Abhandlung. (Sitzungsberichte d. kais. Akad. d. Wissensch., Wien. II. Abth., Bd. XCII. Dec.-Heft. 1886).

Die praktischen Methoden, welche sich für die Spectrumphotographie, mikroskopische und astronomische Photographie aus diesen Arbeiten ergeben, werden in einer getrennten Abhandlung niedergelegt werden.

Coeruleïn.

Dieser Farbstoff, welcher durch Erhitzen von Galleïn mit Schwefelsäure entsteht, löst sich sehr schwer in den gewöhnlichen Lösungsmitteln auf; in Alkalien löst er sich in grüner Farbe. Geeigneter ist Coeruleïnsulfit (= Coeruleïn.S), welches eine Doppelverbindung von Coeruleïn mit Natriumbisulfit ist und sich in Wasser auflöst. Coeruleïn macht in alkalischer Lösung das Bromsilber wesentlich empfindlicher für die weniger brechbaren Strahlen (bis ins äusserste Roth). Es ist der beste Sensibilisator für die Strahlen in der Region der Fraunhofer'schen Linie *A*, welcher mir bis jetzt unterkam und übertrifft das Naphtolblau an Rothempfindlichkeit, sowie an der Reinheit der Photographien; denn Naphtolblau gibt leicht zu unregelmässigen Reductionen und Schleier Veranlassung.

Um Bromsilbergelatineplatten mit Coeruleïn zu sensibilisiren, gehe ich in folgender Weise vor:

0·1 Grm. Coeruleïn.S.[1] werden in 10 CC. Wasser gelöst und sofort verarbeitet. Man mischt 1 bis 2 CC. dieser Lösung mit 100 CC. Wasser und 8 Tropfen Ammoniak, badet die Bromsilberplatten durch 3—4 Minuten und stellt selbe aufrecht zum Trocknen hin.[2] Die Lösungen zersetzen sich rasch. Die gebadeten Platten halten trotzdem längere Zeit (Beobachtungsdauer = 2 Wochen), scheinen mir aber frisch besser zu wirken.

Diese „Coeruleïn-Platten" sind für alle Strahlen des Spectrums von Ultraviolett bis über *A* (im Roth) empfindlich und geben die Linien scharf wieder. Es überwiegt jedoch die

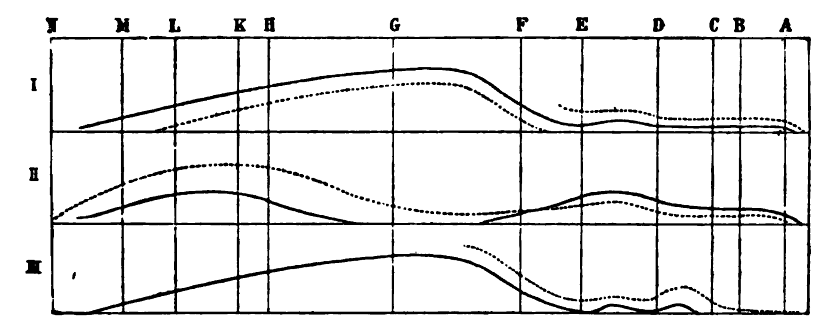
---

[1] Bezogen von Dr. Schuchardt in Görlitz.

[2] Ich trockne die Platten freistehend in einem völlig finsteren ventilirten Zimmer, was 5 bis 8 Stunden Zeit in Anspruch nimmt. — Man soll sich zu diesem Versuche einer empfindlichen Sorte von Gelatinetrockenplatten des Handels (18 bis 23 Grad des Warnecke-Sensitometers) bedienen.

Lichtempfindlichkeit für Blau, und ist auch für Violett und Ultraviolett sehr gross, so dass man gut thut, bei der Photographie des Sonnenspectrums ein dunkelgelbes Glas vor den Spalt zu bringen, oder einen Schirm von Chrysoïdin einzuschieben. Ich benütze eine alkoholische Chrysoïdin-Lösung (1 : 12000), welche sich in einer Glaswanne von 11 Mm. Dicke befindet. Bei einer Belichtung von 30 bis 90 Secunden (bis 4 Minuten) gibt der Steinheil'sche Spectrograph (3 Flintglasprismen) ein deutliches Bild des Sonnenspectrums; von *A* bis *D* ist die photographische Wirkung ungefähr gleichmässig, bei *D* bis *E* erhebt sie sich zu einer stärkeren Wirkung; im Blau befindet sich je nach der Concentration der Chrysoïdin-Lösung in der Glaswanne ein mehr oder weniger breites Minimum; von *F* oder *G* angefangen tritt das Spectrum mit allen seinen Linien ausserordentlich scharf wieder hervor und erstreckt sich bis über *O* ins Ultraviolett. (s. Curve I und II).

Fig. 1.



I. Bild des Sonnenspectrums auf Bromsilbergelatine gefärbt mit Coerulein. — II. Dasselbe; mit einem Chrysoidin-Schirm vor dem Spalte. — III. Typisches Spectrumbild auf Bromsilber gefärbt mit Diazoresorufin oder Bleu Coupier.

Als Entwickler dient Pyro-Pottaschen- oder Pyro-Soda-Lösung mit etwas Bromkalium.

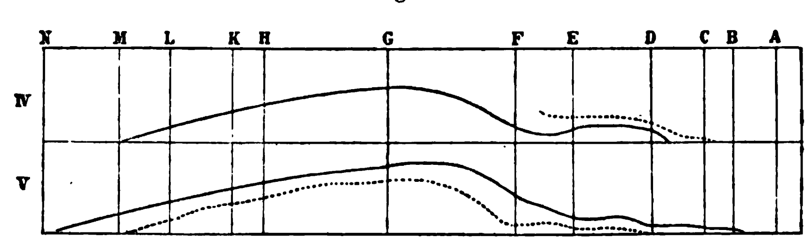
Bringt man vor dem Spalte des Spectrographen ein rothes Kupferoxydulglas an, so wird das Violett bis Grün sehr stark gedämpft und das Spectrum erscheint ungefähr von der Fraunhofer'schen Linie *D* bis Roth sehr deutlich. Es treten sogar zwei Linien im Infraroth (*Z* und *X*?) bei langer Belichtung hervor. Durch das Rubinglas dringt jedoch auch blaues und

violettes Licht, welches durch das rothe Glas wohl stark geschwächt, aber nicht völlig absorbirt wird. Solche Gläser können mit Erfolg bei der Photographie des Spectral-Roth benützt werden; die Chrysoïdin-Schirme oder andere ähnliche gelbe Farbstoffe gestatten jedoch im Allgemeinen kürzere Belichtung. Für das äusserste Roth können combinirte rothe Kupfer- und blaue Kobalt-Gläser verwendet werden.

Congo [1], Benzopurpurin, Benzopurpurin *4B*, Bordeaux extra, Orange *R*, Rouge Suisse, α-Naphtol-Roth.

Die oben erwähnten Farbstoffe sind orangeroth bis violettroth, lösen sich in Wasser, zersetzen sich nicht mit Ammoniak und sind gute Sensibilisatoren des Bromsilbers für Grün und Gelb. Sie zeigen ein breites Absorptionsband in Blau bis Grün, welches nicht scharf gegen das rothe Ende zu begrenzt ist, sondern der Absorptionsstreifen rückt mit steigender Concentration der Farbstofflösung allmälig immer weiter gegen Orange vor, während er bei geringer Concentration schon im Grün endigt. [2] Die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers im Sonnen-

Fig. 2.



IV. Spectrumbild auf Bromsilber gefärbt mit Congo, Benzopurpurin α-Naphtolroth etc. — V. Auf Bromsilber gefärbt mit gewissen Indulinsorten,

---

[1] Ich verdanke diesen Farbstoff der Freundlichkeit des Herrn Dr. Schultz in Berlin. Congo war der erste Farbstoff, mit welchem das Benzidin in die chemische Industrie eingeführt wurde. Seitdem bildet dieses Grundmateriale mit dem homologen Toluidin die Basis einer ganzen Reihe werthvoller Farbstoffe, welche sich dadurch auszeichnen, dass sie sich auf Baumwolle ohne Beize fixiren und ziemlich echt sind.

[2] Die Veröffentlichung meiner diesbezüglichen Untersuchungen behalte ich mir für später vor.

spectrum wird durch diese Farbstoffe um ein breites Band im Grün bis Gelb oder Orange (*E* bis über *D*) erhöht. Die Sensibilisirung schliesst enge an das normale Spectrumbild auf Bromsilber an; ein scharf ausgeprägtes Maximum ist bei geringem Farbstoffzusatz nicht zu beobachten, sondern die Wirkung des Lichtes setzt sich von *E* bis *D* (oder bei Benzopurpurin 4*B*, Congo und den mehr tiefrothen Farben mitunter bis über *C*) fort. Bei stärkerem Farbstoffzusatz trennt sich die Wirkung im Gelbgrün von jener im blauen Theil des Spectrums durch eine Stelle schwächerer Empfindlichkeit, oder die Empfindlichkeit gegen die Strahlen von *E* bis *D* wird in höherem Grade gesteigert, als für Strahlen von *E* bis *F* (s. Curve IV; die punktirte Curve stellt den Verlauf des Spectrumbildes bei längerer Belichtung dar).

Am besten sind die Farbstoffe als Bäder mit Ammoniakzusatz für Bromsilbergelatine anzuwenden.[1]

Von den genannten Farbstoffen wirkte bei meinen Versuchen besonders günstig: Benzopurpurin 4*B*,[2] Congo, Benzopurpurin, dann Orange *R*, Orseilline, Bordeaux extra, Rouge Suisse[3], α-Naphtolroth.

Die Farbstoffe Congo, Benzopurpurin, Benzopurpurin 4*B*, und Bordeaux extra sind ihrer chemischen Zusammensetzung nach sehr ähnlich.

Die drei letztgenannten Farbstoffe stammen aus den Farbenfabriken vormals F. Bayer in Elberfeld und besitzen nach den freundlichen Mittheilungen der Herren König, Böttinger und Matthis, welchen ich diese Farbstoffe verdanke, folgende Zusammensetzung:

---

[1] 2 bis 4 CC. Farbstofflösung (1 : 400), 100 CC. Wasser und 1 bis 2 CC. Ammoniak.

[2] 2 CC. Farbstofflösung (1 : 400), 100 CC. Wasser und $1/2$ CC. Ammoniak.

[3] Aus der Anilinfarbenfabrik von Herrn J. R. Geigy in Basel.

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\;\; /\alpha)NH_2 \\ C_6H_4-N=N-C_{10}H_5 \\ | \qquad\qquad\qquad\quad\; \backslash SO_2O.Na \\ C_6H_4-N=N-C_{10}H_5-SO_2ONa \\ \qquad\qquad\qquad\;\; \backslash\alpha)NH_2 \end{array}$$

Congo

$$\begin{array}{l} /CH_3 \qquad\qquad\quad /\alpha)NH_2 \\ C_6H_3-N=N-C_{10}H_5-SO_2ONa \\ | \\ C_6H_3-N=N-C_{10}H_5-SO_2O.Na \\ \backslash CH_3 \qquad\qquad\quad \backslash\alpha)NH_2 \end{array}$$

Benzopurpurin 4*B*

$$\begin{array}{l} /CH_3 \qquad\qquad\quad /\beta)NH_2 \\ C_6H_3-N=N-C_{10}H_5-SO_2ONa \\ | \\ C_6H_3-N=N-C_{10}H_5-SO_2O.Na \\ \backslash CH_3 \qquad\qquad\quad \backslash\beta)NH_2 \end{array}$$

Benzopurpurin

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\;\; /\beta)OH \\ C_6H_4-N=N-C_{10}H_5-SO_2ONa \\ | \\ C_6H_4-N=N-C_{10}H_5-SO_2ONa \\ \qquad\qquad\qquad\;\; \backslash\beta)OH \end{array}$$

Bordeaux extra

$$\begin{array}{l} /CH_3 \qquad\qquad\quad /\alpha)OH \\ C_6H_3-N=N-C_{10}H_5-SO_2ONa \\ | \\ C_6H_3-N=N-C_{10}H_5-SO_2ONa \\ \backslash CH_3 \qquad\qquad\quad \backslash\alpha)OH \end{array}$$

Azoblau[1] **(aus Fabrik in Elberfeld)**

$$\begin{array}{l} /OCH_3 \qquad\qquad /OH \\ C_6H_3-N=N-C_{10}H_5-SO_2ONa \\ | \\ C_6H_3-N=N-C_{10}H_5-SO_2ONa \\ \backslash OCH_3 \qquad\qquad \backslash OH \end{array}$$

Benzoazurin[1]

---

[1] Handelsfarbstoffe aus der Anilinfabrik von Elberfeld (vorm. Bayer.)

Es ist also Benzopurpurin *4B* das Homologe des Congo; während letzteres durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl auf α-Naphtylaminsulfosäure erhalten wird, entsteht Benzopurpurin durch Einwirkung von Tetrazoditolyl auf α-Naphtylaminsulfosäure. Isomer mit dem Benzopurpurin *4B* ist das Benzopurpurin, welches aus Tetrazoditolyl und β-Naphtylaminsulfosäure erhalten wird. Unter diesen erscheint Benzopurpurin *4B* mir als Sensibilisator am geeignetsten; der Farbstoff besitzt stärkeren Blaustich als Congo und sensibilisirt weiter gegen Orange (Roth) zu. Der „α-Farbstoff" wirkt etwas kräftiger als der „β-Farbstoff". (Über Azoblau und Benzoazurin s. u.)

Bordeaux extra[1] wirkt schwächer, desgleichen Azoblau[2]; noch schwächer Benzo-Azurin[3] (sämmtliche Farbstoffe erhielt ich aus der Fabrik in Elberfeld). Es scheint also das Eintreten der Hydroxylgruppe an Stelle der Amidogruppe die sensibilisirende Wirkung zu vermindern, sowie diese Substitution auch das Absorptionsvermögen beeinflusst.

Der Eintritt von Methyl in den Farbstoff macht die Nuance bläulicher; die sensibilisirende Wirkung erstreckt sich dann auch weiter gegen Roth.

Von den zwei isomeren Farbstoffen Benzopurpurin zeigt derjenige aus Alpha-Naphtylaminsulfosäure eine etwas bessere sensibilisirende Wirkung als derjenige aus Beta-Säure.

Ich beobachtete noch bei anderen Azofarbstoffen, welche in dieselbe homologe Reihe gehören, dass die Präparate aus α-Naphtol besser als diejenigen aus β-Naphtol sensibilisiren:

Nämlich bei Orange *R* (Geigy) und Säureorange (Geigy). Ersteres ist aus Diazobenzolsulfosäure und α-Naphtol hergestellt und sensibilisirt das Bromsilber zwischen *E* und *D* (ähnlich wie Congo, aber schwächer.) Das isomere Säureorange ist hergestellt aus Diazobenzolsulfosäure mit β-Naphtol und sensibilisirt merklich schwächer für Grün und Gelb.

Es liegt somit an zwei isomeren Farbstoffen die interessante Beobachtung vor, dass sie sich, in Spectrographen als Sensibili-

[1] Aus Benzidin und β-Naphtolmonosulfosäure hergestellt.

[2] Aus Tetrazoditolyl- und α-Naphtolsulfosäure dargestellt.

[3] Aus Tetrazodiphenoläther und α-Naphtolsulfosäure.

satoren deutlich verschieden verhalten, und zwar weniger durch die qualitative als quantitative Sensibilisirung.

Ein orangerother Farbstoff, welcher sich vom Orange *R* dadurch unterscheidet, dass die Sulfogruppe fehlt und der aus Diazobenzol und α-Naphtol hergestellt ist (Privat-Mittheilung des Herrn Dr. Joh. Walter), zeigt gleichfalls ein deutliches Band der Sensibilisirung zwischen *D* und *E* im Sonnenspectrum. Dieser Farbstoff hat die Formel:

$$C_6H_5-N=N-C_{10}H_6\cdot(OH)_\alpha$$

Vergleicht man damit die Formel (nach Dr. Walter) von Orange *R* und Säureorange, so ergibt sich:

$$C_6H_4{\diagup SO_3Na \atop -N}=N-C_{10}H_6(OH)_\alpha$$

Orange *R*
(Parazosulfobenzol — α-Naphtol)

$$C_6H_4{\diagup SO_3Na \atop -N}=N-C_{10}H_6(OH)_\beta$$

Säureorange
(Parazosulfobenzol — β-Naphtol)

Betrachten wir daneben einen Farbstoff, den ich α-Naphtolroth nennen will und den ich Herrn Dr. J. Walter verdanke. Er ist aus α-Diazonaphtalin (durch Diazotiren von α-Naphtylamin) und Combiniren mit α-Naphtol hergestellt. Seine Formel ist:

$$_\alpha C_{10}H_7-N=N-C_{10}H_6\cdot(OH)_\alpha$$

α-Naphtolroth
(Oxyazonaphtalin).

Dieser Farbstoff ist also homolog dem oben erwähnten Farbstoff aus Diazobenzol. Er ist mehr violettroth und sensibilisirt das Bromsilber für Grün und Gelb (bei längerer Belichtung bis über *C*). Dieser Naphtalin-Farbstoff sensibilisirt weiter gegen Roth als der Benzolfarbstoff und ersterer wirkt auch quantitativ besser sensibilisirend als letzterer. Vor Congo oder Benzopurpurin weist er jedoch keine besonderen Vorzüge auf.

Induline.

Unter den Namen „Indulin“ gelangen verschiedene blaue, grauviolett bis schwarz färbende Körper in den Handel, welche in ihrer Verwendung zum Färben, sowie in ihrem allgemeinen chemischen Verhalten sich ähnlich verhalten. Sie sind zum Theil „alkohol-löslich“, zum Theil „wasser-löslich“; die letzteren sind

meistens Natronsalze von Sulfosäuren der alkohollöslichen Induline, verändern sich mit Säuren sehr wenig, desgleichen sind sie gegen Alkalien ziemlich beständig; mit Ammoniak wird die blaue Farbe meistens mehr rothviolett. Im Absorptiometer aber lassen sich diese Farbstoffe unterscheiden[1] und die sensibilisirende Wirkung derselben auf Bromsilbergelatine ist bei gleichen Concentrationen charakteristisch verschieden, so dass man auch hierauf mit Hilfe des Spectrographen eine Classificirung der Induline gründen könnte, wenn nicht die deutliche Form der Maximalwirkungen mit wechselnder Concentration schwanken würde.

Die alkohollöslichen Induline vertragen kein Ammoniak. Ich verwende dieselben als Bad für die Bromsilberplatten, indem ich 1 Theil Farbstoff in 400 Theile Alkohol löse und davon 5 bis 12 CC. zu 100 Wasser hinzufüge. In derselben Concentration stelle ich die rein wässerigen Lösungen der wasserlöslichen Induline her und füge zum Farbbad noch $^1/_2$% Salmiakgeist.

1. Indulin, welches kein deutliches Sensibilisirungsmaximum auf Bromsilber bewirkt. Hieher gehört ein wasserlösliches Indulin, welches ich durch Dr. Schuchardt aus Görlitz bezog und nach den Angaben der Fabrik, wo es dargestellt worden war, durch Schmelzen von Amidoazobenzol mit Anilin und Sulfonirung des erhaltenen Productes erzeugt wurde. Durch Mischen mit Rosanilinblau wird häufig für den Handel die blaugraue Farbe dieses Indulins mehr gebläut.

Dieser Farbstoff drückt die Totalempfindlichkeit des Bromsilbers gegen weisses Licht herab. Bei genügend reichlicher Belichtung im Spectrographen erscheint jedoch neben dem normalen Spectrumbild eine schwach gesteigerte Empfindlichkeit für die Strahlen von *E* bis *A*.[2] Hinter einem Chrysoïdinschirm kommen die Fraunhofer'schen Linien in der Spectrumphoto-

---

[1] Die Unterscheidung der Induline nach ihrem Absorptionsspectrum ist nach meinen Untersuchungen eine auffallende. Sobald mein Beobachtungsmateriale genügend zahlreich geworden ist, um darauf allgemeine Schlussfolgerungen zu basiren, werde ich genauere Angaben folgen lassen.

[2] Die Wirkung des Sensibilisators nimmt gegen das rothe Ende des Spectrums ab. Zuweilen beobachtete ich ein kaum merkliches, sehr undeutliches Maximum der Sensibilisirung im Grün.

graphie sehr scharf zum Vorschein. Ich wendete den Farbstoff als Bad in der Concentration 1:4000 bis 1:10000 an. Ammoniakzusatz ist günstig.

2. Bleu Coupier und ähnliche Handelssorten von Indulin, welche nach den Nitrobenzol-Verfahren hergestellt sind; mit einem deutlichen Sensibilisirungsmaximum im Orange.

Bleu Coupier ist ein Indulin (Nigrosin, Violanilin), welches durch Erhitzen von Nitrobenzol und salzsaurem Anilin (unter Zusatz von etwas Eisen, Chloreisen oder Chlorzinn) hergestellt wird.

Schon im Jahre 1884 beschrieb ich die Wirkung dieses Farbstoffes mit folgenden Worten: „Bleu Coupier bewirkt eine Sensibilisirung für die weniger brechbaren Strahlen, welche dadurch bemerkenswerth ist, dass sich zwei Maxima geltend machen: Eines im Grün, das andere im Orange bei $D^1/_2$ C.“ [1]

Wird dieser Farbstoff als wässeriges Bad (2 bis 6 CC. einer Lösung 1:400 auf 100 CC. Wasser nebst $^1/_2$ bis $1^0/_0$ Ätzammoniak) angewendet, so tritt das Maximum im Orange stärker hervor (die Mitte des Maximum auf dem photographischen Spectrumbilde liegt bei $\lambda = 623$ Mm. Wellänge). Jedoch ist eine schwache sensibilisirende Wirkung für die gesammten weniger brechbaren Strahlen bis über *A*) bemerkbar, was besonders bei Anwendung gelber Schirme (z. B. Chrysoïdin-Lösung) hervortritt; die Partie von *D* bis *C* (oder *B*) prägt sich besonders deutlich aus, dagegen ist die Wirkung im äusseren Roth schwächer (die Wirkung dieses Farbstoffes bei kürzerer und längerer Belichtung zeigt Curve III). Natürlich verhalten sich andere Handelssorten des nach dem „Nitrobenzolverfahren“ hergestellten Indulin im Spectrographen ganz analog. Immer tritt das charakteristische Maximum zwischen *C* und *D* auf.[2]

Ich verdanke eine andere Sorte eines Violanilin der Freundlichkeit des Herrn Dr. Kalle in Bieberich. Das Präparat war hergestellt durch Einwirkung von Nitrobenzol, Anilin, salzsauerem Anilin und Eisenchlorür oder Zinnchlorür. Das entstehende

[1] Über das Verhalten der Haloïdverbindungen des Silbers etc. Sitzber. d. kais. Akademie d. Wissensch. II. Abth. Bd. 90. Dec.-Heft 1884.

[2] Bei reichlicher Belichtung verbreitet sich das Maximum und verschwimmt mit dem Maximum im Grün.

Spiritus-Nigrosin wurde sulfonirt und je nach der gewünschten Blaustich-Nuance mit Abfalls-Anilinblau gebläut (welches bei der Blaufabrication in dem überschüssigem salzsauren Anilin gelöst bleibt, mit viel Wasser gefällt und sulfonirt wird); es liegt in diesem Fall also ein Farbstoffgemenge vor. Im Übrigen ist die Beschreibung der sensibilisirenden Wirkung dieses Farbstoffes durch meine frühere Beschreibung des Bleu Coupier vorweggenommen.

Nigrosine (wasserlöslich) aus der Anilinfarbenfabrik der „Société anonyme des matières colorantes" in Paris (Depot bei W. Neuber in Wien) verhält sich ähnlich den beschriebenen Farbstoffen.

3. Indulin aus Nitrophenol und salzsaurem Anilin, von Dr. Joh. Walter dargestellt, ist ein in Alkohol löslicher Farbstoff, welcher als Bad von 10 bis 12 CC. der Alkohol-Lösung (1 : 400) und 100 CC. Wasser angewendet wurde. Dieser Farbstoff vermindert die Gesammtempfindlichkeit des Bromsilbers, gibt aber bei genügend langer Belichtung eine schwache Wirkung vom Grün bis ins äusserste Roth. Bei dieser Sorte bemerkt man jedoch eine schwache Steigerung dieser sensibilisirenden Wirkung gegen das rothe Ende (*a* bis *A*), während die sub I beschriebene Indulinsorte dem Bromsilber eine gegen das rothe Ende abnehmende Empfindlichkeit ertheilt.

4. Echtblau aus der Anilinfarbenfabrik von Meister, Lucius und Brünnig in Höchst a. M. gehört (nach einer freundlichen Mittheilung der Direction der genannten Fabrik) gleichfalls zu den Indulinen. Es kommt „wasserlöslich" und „spirituslöslich" in den Handel, in je zweierlei Nüancen (Echtblau *R* und 3*R*). Das wasserlösliche Echtblau enthält die sulfosauren Salze des Farbstoffes, sie zersetzen sich nicht mit Ammoniak, sondern werden bloss mehr roth violett. Die alkohollöslichen Sorten trüben sich bald mit Ammoniak und scheiden Flocken aus. Die wässerig-amoniakalischen Lösungen von Echtblau sensibilisiren für Grün bis Gelb. Das breite (nicht immer deutliche) Maximum der Sensibilisirung liegt zwischen *E* und *D*. Eine schwache Wirkung erstreckt sich (immer schwächer werdend) bis ins Roth.

Ähnlich verhält sich „wasserlösliches Induline *B*" aus der französischen Anilinfarbenfabrik der Société anonyme" (bezogen

durch W. Neuber, Wien). Neben der Sensibilisirung im Grün, tritt hiemit ein schwächeres undeutliches Maximum im Orange, ($D^1/_2$ C) auf (Curve V.) Das deutliche Maximum im Orange, welches Bleu Coupier charakterisirt, fehlt bei diesen Indulinesorten. Das „Induline *B*“ scheint jedoch sozusagen der Übergang zwischen „Echtblau“ und „Bleu Coupier“ zu sein.

Galleïn.

Das Galleïn, welches durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid und Pyrogallol erhalten wird, und als violetter Farbstoff in den Handel kommt ist ein guter Sensibilisator für Grün und Gelb (bis Orange). Man kann ihn in heissem Alkohol (1 : 1000) auflösen und dann zu 100 CC. Wasser 2 bis 10 CC. dieser Lösung hinzufügen, nebst etwas Ammoniak. Die violettrothe Lösung, welche sehr unbeständig ist, dient zum Baden von Bromsilbergelatineplatten. Diese zeigen dann schon bei kurzer Belichtung ein kräftiges Maximum der Sensibilisirung zwischen *E* und *D* und bei längerer Belichtung erstreckt sich die Wirkung schwächer bis *C* (s. Curve IV). Mit kohlensaurem Ammoniak, Natriumbicarbonat etc. wird die Galleïnlösung mehr kirschroth, tingirt besser, kann verdünnter angewendet werden und wirkt nicht unähnlich der vorigen Lösung; jedoch tritt das Maximum im Grün schmäler und schwächer, als bei Anwendung der ammoniakalischen Lösung hervor. Leider sind die alkalischen Galleïnpräparate unbeständig.

Verschiedene grüne Farben.

Einige grüne Farben, welche nicht in den Handel kommen, und mir von Herrn Dr. Joh. Walter freundlichst zur Verfügung gestellt wurden, sensibilisirten das Bromsilber für Roth. Das „Grün aus Toluylaldehyd und Dimethylanilin“ (Concentration 1: 13000 nebst etwas Ammoniak) gab bei 30 bis 150 Secunden Belichtung ein starkes, schmales Sensibilirungsmaximum bei *C*—*B*. Ähnlich verhielt sich „Grün aus Methylsalicylaldehyd und Dimethylanilin.“ — Eine ganz schwache Wirkung äusserte „Grün aus Benzaldehyd und Methylamylanilin“, welches der Gesammtempfindlichkeit sehr

schadete, desgleichen „Grün aus Methyldiphenylamin und Benzoltrichlorid." In der Anwendung dieser Farbstoffe als Sensibilisatoren ersehe ich keine solchen Vortheile, dass ihre Anwendung zu empfehlen wäre.

Verschiedene orangerothe und orangegelbe Farbstoffe.

Von der grossen Anzahl der orangefarbigen Pigmente, welche ich spectrographisch auf ihr Sensibilisirungsvermögen untersuchte, übte ein grosser Theil eine schwache, jedoch immerhin erkennbare Wirkung auf die Steigerung der photographischen Empfindlichkeit der Bromsilbergelatine für Grün. Oft liess sich nur eine mässige Verlängerung des photographischen Spectrumbildes gegen Grün erkennen, mitunter trat ein mehr oder weniger deutliches Maximum der Sensibilisirung zwischen *E* und *D* auf.

Ich begnüge mich, die schwachen Grün-Sensibilisatoren einfach aufzuzählen: Binitrofluorescein, Tetranitrofluorescein, Chlornaphtalinsäure,[1] Nitrobenzylfluorescein.[2] Monobromfluorescein wirkt viel schlechter als Tetrabromfluorescein (d. i. Eosin).

Verschiedene orangegelbe oder orangerothe Farbstoffe zeigten als Zusatz zu der Bromsilbergelatine geringe Wirkung z. B. Toluidinsulfosäure diazotirt mit *β*-Naphtol, dasselbe mit *α*-Naphtol, Sulfanilsäure mit *α*-Naphtylamin; ferner Chrysoïdine aus: *m*-Phenylendiamin + *o*-Toluidin, *m*-Amidobenzoesäure diazotirt + Resorcin, *m*-Toluylendiamin + *o*-Toluidin. Etwas besser verhielt sich das Orange aus Diazoparanitrobenzol und Resorcin, welches ein schwaches Sensibilisirungsmaximum zwischen $E^1/_2 D$ bewirkte, ohne jedoch die Eosinfarben an sensibilisirender Wirkung irgendwie zu erreichen.

Diazoresorufin.

Dieser rothe, schön fluorescirende Farbstoff äussert eine sensibilisirende Wirkung für Grün, Gelb und bei längerer Wir-

---

1 Nach Fehling's Neuem Handwörterbuch der Chemie. Bd. 4. S. 635 dargestellt.

2 Wirkt nicht besser, sondern schwächer als Benzylfluorescein (das Chrysolin [Monnet] des Handels).

kung bis Orange. Diese Eigenschaft hat Dr. Mallmann und Scolik beim Photographiren von Farbentafeln bemerkt. Spectrographisch war der Farbstoff noch nicht untersucht. Ich wendete ihn als Bad 1 : 15000 bis 1 : 20000 nebst geringem Ammoniakzusatz an. Die damit gefärbte Bromsilbergelatine ist empfindlich von E bis $D^3/_4C$; dieses deutliche Band der Sensibilisirung lässt in der Regel zwei Maxima deutlich erkennen: Eines im Grün ($\lambda = 560$), das andere im Orange ($\lambda = 614$). Bei längerer Belichtung schliesst sich daran eine schwächere Wirkung bis gegen B.

Die Ähnlichkeit der Sensibilisirung mit der Absorption dieses Farbstoffes, bei welche letzterer auch zwei Streifen im Grün und Gelb auftreten sind beachtenswerth. (Vergl. weiter unten.)

Ferner ist der Umstand interessant, dass Bleu Coupier eine ähnliche Wirkung auf Bromsilbergelatine äussert. Bei flüchtiger Betrachtung sind die Spectrumbilder auf Bromsilber, welches mit Diazoresorufin gefärbt ist, und solchem, welches mit Bleu Coupier gefärbt ist, unter Umständen sehr ähnlich; jedoch gelingt bei etwas sorgfältigerer Untersuchung immer deren Unterscheidung. (Siehe unten.)

Azoblau.

Unter dem Namen Azoblau kommen die verschiedenartigsten Farben in den Handel, welche in der Darstellung, Zusammensetzung und den Eigenschaften nicht die geringste Ähnlichkeit haben.

Azoblau aus der Farbenfabrik in Elberfeld ist ein violetter Farbstoff, welcher durch Einwirkung von Tetrazoditolyl auf α-Naphtolsulfosäure dargestellt wird. (Siehe oben.) Mit Ammoniak wird er mehr röthlich; er wirkt aber auch ohne Ammoniak sensibilisirend. dieses Azoblau steigert die Empfindlichkeit für Grün und Gelb; bei längerer Belichtung erstreckt sich die Wirkung bis ins Roth.

Azoblau nach Nietzky wirkt auf Bromsilber ähnlich[1] und scheint mir keine besonderen Vortheile als Sensibilisator zu besitzen.

---

[1] Über die Darstellung dieses Farbstoffes, welcher sich nicht im Handel befindet, s. Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft. 17. Jahrgang, S. 344.

Azoblau aus der Farbenfabrik von Meister, Lucius und Brünning erhöht die relative Empfindlichkeit für Grün und Gelb, weniger für Roth.

Es würde zu viel Raum in Anspruch nehmen, die kleinen Verschiedenheiten im Verhalten der mit den verschiedenen Azoblau-Sorten gefärbten Bromsilbergelatine gegenüber dem Sonnenspectrum zu erörtern, da kein besonderes theoretisches oder praktisches Interesse hiebei vorliegt.

Indophenol, Anthracenblau, Naphtolgrün.

Diese Farbstoffe sind mehr oder weniger schwache Sensibilisatoren für die weniger brechbaren Strahlen. Indophenol wirkt im Vergleich mit Bleu Coupier und Cyanin sehr schlecht. Naphtolgrün (aus der Anilinfarbenfabrik von Herrn Gans in Frankfurt a. M.) zeigt ebensowenig wie Indophenol eine kräftige Sensibilisirung. Anthracenblau (mit Ammoniak) gibt eine etwas bessere Wirkung im Roth.

Über die Einwirkung von Bromkalium auf gefärbtes (sensibilisirtes) Bromsilber.

Bekanntlich verzögert die Anwesenheit von Bromkalium oder einem anderen löslichen Bromid in photographischen Bromsilberschichten die Enstehung des Lichtbildes, begünstigt aber die Reinheit und Klarheit des Bildes auf Kosten der Lichtempfindlichkeit. Reine Bromsilbergelatine (ohne Farbstoffzusatz) wird insbesondere in der Empfindlichkeit gegen jene Lichtstrahlen geschädigt, gegen welche es an und für sich weniger lichtempfindlich ist, d. i. gegen die weniger brechbaren Strahlen (Grün, Gelb, Roth) und die äusseren ultravioletten Strahlen: Das Spectrumbild erscheint demzufolge beiderseits verkürzt und die Maximalwirkungen treten besonders deutlich hervor.

Ganz ähnlich verhält sich Bromsilber, welches mit Farbstoffen sensibilisirt ist. Fügt man den Farbstoffbädern (Eosin, Erythrosin, Cyanin etc.) eine kleine Menge Bromkalium zu, badet die Bromsilberplatten und prüft sie dann im Spectrographen auf ihre Farbenempfindlichkeit, so bemerkt man, dass die sensibilisirende photographische Wirkung vermindert wurde. Immer werden die Stellen der schwächsten Wirkung zuerst geschädigt, z. B. wird

die Minimumwirkung bei Cyaninplatten bei *E* im Grün, welche die Maximalwirkungen im Blau und Orange verbindet zuerst unterdrückt. Dadurch werden die Sensibilirungsmaxima in schmälere, kräftigere Streifen aufgelöst, welche präciser hervortreten. Schon 1 bis 2 Tropfen Bromkaliumlösung auf 100 CC. des Farbstoffbades, worin die Bromsilbergelatineplatten gebadet werden, üben einen merklichen Einfluss aus; ein so geringer Zusatz kann mitunter bei schleierigen Platten von Vortheil sein. Wo es sich aber um möglichst vollständige Wiedergabe auch ganz schwacher Lichtwirkungen handelt, soll kein Bromkalium hinzugefügt werden.

Es ist noch zu erwähnen, dass das Bromkalium stets die Reduction des Bromsilbers erschwert; und zwar sowohl die Reduction durch das Licht als durch den Entwickler. Deshalb wirkt er auch verzögernd, wenn dem Pyrogallus-Entwickler oder Eisenoxalal-Eutwickler hinzugefügt wird. Beim Photographiren sehr intensiver Lichtquellen ist dieser Zusatz von Vortheil.

Über den Zusammenhang der Absorption der Farbstoffe und deren photographischer sensibilisirender Wirkung.

In einer früheren Abhandlung[1] hatte ich den Zusammenhang der Absorption der Farbstoffe mit dem Sensibilisirungsmaximum auf Bromsilber erörtert, die Wellenlänge der am stärksten absorbirten Lichtstrahlen in gefärbten Gelatinefolien und anderseits die Wellenlänge der am stärksten in der Region der Sensibilisirung photographisch wirksamen Strahlen angegeben und die Verschiebung des Sensibilisirungsmaximum gegen Roth zu mit thunlicher Genauigkeit bestimmt.

Ich untersuchte noch einige andere Farbstoffe, welche ausgeprägte Sensibilisirungsmaxima auf Bromsilbergelatine bewirkten, in derselben Richtung. Namentlich bei Bleu Coupier und Diazoresorufin, welche zwei Absorptionsbänder zeigen, finden sich zwei mehr oder weniger deutliche Sensibilisirungsbänder im Spectrumbilde auf der damit gefärbten Bromsilbergelatine wieder und jedes derselben ist nach der schon in der früheren Abhandlung erwähnten Regel gegen das weniger brechbare Ende des Spectrums verschoben.

[1] Über die Wirkung verschiedener Farbstoffe auf Bromsilber. (Sitzber. der kais. Akad. der Wissensch. Wien. Band XCII. Dec.-Heft 1885.

	Mitte des Maximums der Absorption des Farbstoffes in gefärbten Gelatinefolien	Mitte des Maximums der photographischen Sensibilisirung auf der gefärbten Bromsilbergelatine	Differenz des Absorptionsmaximums in der Gelatine und des Sensibilisirungsmaximums des gefärbten Bromsilbers
	in Milliontel Millimeter Wellenlänge		
Bleu Coupier	Gibt zwei Absorptionsbänder. 1. Ein kräftiges im Orangeroth bei $\lambda = 586$. 2. Ein schwächeres im Grün.	Gibt zwei Sensibilisirungsbänder. 1. Eines im Orangeroth bei $\lambda = 623$ und 2. ein schwächeres breites Sensibilisirungsband im Grün.	$d = 37$ Mill. Mm.
Diazoresorufin	Gibt zwei Absorptionsbänder. 1. Eines im Orangegelb bei $\lambda = 589$ und 2. eines im Grün bei $\lambda = 544$.	Gibt zwei Sensibilisirungsbänder. 1. Im Orange bei $\lambda = 614$ und 2. im Grün bei $\lambda = 560$.	$d_1 = 25$ Mill. Mm. $d_2 = 16$ Mill. Mm.
Grün aus Methylsalicylaldehyd und Dimethylanilin	Ein Absorptionsband im Roth bei $\lambda = 633$.	Ein Sensibilisirungsband im Roth bei $\lambda = 660$.	$d = 27$.
Orseilline	Breites kräftiges Absorptionsband im Grün und Gelbgrün; anschliessend eine schwache Absorption bis gegen Roth; ungefähr bei $\lambda = 580$—590.	Breites Sensibilisirungsband; kräftig von Grün bis Gelb. Grenzt gegen Roth ungefähr λ—613.	$d = 23$ bis 33 (? unsicher).

Diese Ergebnisse zeigen also, dass die genannten Farbstoffe nach denselben Verhältnissen das Bromsilber für die weniger brechbaren Strahlen sensibilisiren, wie die von mir im vorigen Jahre untersuchten. Auch die Verschiebung der Sensibilisirungsmaxima, welche mit der Absorption correspondiren, bewegt sich in denselben Grenzen, wie ich damals angegeben habe.

Man bemerkt sowohl bei Bleu Coupier als Diazoresorufin zwei mehr oder weniger deutliche Maxima im Orange und im Grün und daran anschliessend eine schwächere Wirkung bis ins Roth. Da das eine der so wirkenden Pigmente feurig roth, das andere unbestimmt blauviolett ist, so ist dies ein neuer Beweis für die (übrigens von Niemandem angefochtene) Behauptung, dass die physiologische Eigenfarbe eines Körpers unmittelbar mit den Sensibilisirungserscheinungen im Spectrum nichts gemein hat. In diesem Falle tritt auch der Zusammenhang der Sensibilisirung mit der Absorption wieder deutlich hervor, indem die beiden genannten Farbstoffe zwei Absorptionsbänder besitzen und dementsprechend zwei Sensibilisirungsmaxima geben. In jedem Falle tritt die Verschiebung der Sensibilisirung nach dem weniger brechbaren Ende des Spectrums auf und Bleu Coupier, dessen Absorptionsstreifen weiter gegen Orange liegt, als der entsprechende des Diazoresorufin, bewirkt auch die Lage des Sensibilisirungsmaximums weiter gegen Orange. (Siehe weiter unten.) Daran lassen sich die Sensibilisirungs-Spectren beider Farbstoffe bei sorgfältigerer Untersuchung unterscheiden und ferner an der stärkeren Sensibilisirung, welche Bleu Coupier für die rothen Strahlen von C—A erzeugt.

Es wäre noch eine andere Analogie der Sensibilisirungsstreifen mit den Absorptionsstreifen zu erwähnen. In beiden Fällen ändert sich die Breite und der Verlauf der Curve, welche die betreffende Wirkung ausdrückt, mit der Concentration.

Die meisten Sensibilisirungsstreifen der Farbstoffe auf Bromsilber treten bei sehr bedeutender Verdünnung (z. B. unter $\frac{1}{100.000}$) als schwache Schatten auf. Bei steigender Concentration werden die Sensibilisirungsstreifen kräftiger und erheben sich in der Regel zu einem mehr oder weniger deutlichen Maximum,

welches eine constante Lage im Spectrum hat. Bei noch stärkerer Concentration äussern die überschüssigen Farbstoffmengen eine schädliche Wirkung auf die quantitative Gesammtempfindlichkeit des gefärbten Bromsilbers und bei bedeutendem Farbstoffgehalt kann sogar (wie zuerst H. W. Vogel zeigte und ich vollinhaltlich bestätigen kann) die Empfindlichkeit sehr herabgedrückt werden; es treten Nebenerscheinungen auf, gewisse Spectralbezirke werden unterdrückt und der Effect des Farbstoffzusatzes kommt dem eines farbigen Schirmes nahe und wird noch verschlimmert durch den schädlichen Einfluss, den die meisten Farben (sowie zahlreiche andere Salze) auf die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers äussern, sobald ihre Quantität eine gewisse Grenze überschreitet, so dass die Sensibilisirungsbänder sogar wieder schmäler werden können.

Die Grenzen der Concentration, innerhalb welcher die Farbstoffe am günstigsten sensibilisirend wirken, ist je nach der Natur und tingirenden Kraft der Farbstoffe variabel. Bei Eosin ist die Wirkung bei grosser Verdünnung (ungefähr 1 : 30000 bis 1 : 50000) am besten; auch das stark tingirende Benzopurpurin und Congo muss verdünnt angewendet werden. Die Induline, sowie Coeruleïn kann ohne Schaden viel stärker angewendet werden und den besten Effect erzielt man sogar bei einer mehrmals stärkeren Concentration.

Für jeden Farbstoff muss die beste Concentration der Sensibilisirungsbäder experimentell ausgemittelt werden.

Verhalten von Bromsilbergelatine (ohne Farbstoffzusatz) gegen das Sonnenspectrum.

Es ist bekannt, dass Bromsilbergelatine für Ultraviolett, Violett und Blau höchst lichtempfindlich ist, dass aber von Blaugrün gegen Gelb und Roth die Lichtempfindlichkeit sehr stark abnimmt. In der Regel lässt sich auf gewöhnlichen (nicht mit Farbstoffen versetzten) Bromsilbergelatineplatten das Sonnenspectrum nicht über die Fraunhofer'sche Linie C deutlich photographiren. Es gelangt nämlich durch die mehrfache Reflexion von den Prismenflächen (in meinem Apparate von drei Prismen) solche Massen diffusses Licht in den Apparat, dass man bei längerer Belichtung eine gleichmässige Schwärzung der ganzen

Bildfläche erhält. Man kann also nicht so lange Zeit belichten, bis das Orange und Roth kräftig genug gewirkt haben, da früher das diffuse weisse (resp. das sehr wirksame blaue) Licht eine totale Zersetzung bewirken. Schliesst man jedoch die Hauptmassen von blauen und violetten Strahlen aus, indem man vor dem Spalt des Spectralapparates gelbe oder rothe Gläser anbringt, so erhält man gute photographische Spectrumbilder, welche bis ins Roth hineinreichen; ja Draper konnte hinter rothen Gläsern auf Bromsilbergelatine, welche keinen Farbstoff als Sensibilisator enthielt, sogar das Infraroth photographiren.

Ich fand Chrysoïdinschirme als sehr gut geeignet, das Blau zu unterdrücken. Eine alkoholische (oder wässerige) Lösung, 1 auf 10000 bis 16000 in einer Wanne von 11 Mm. (unmittelbar vor dem Spalte) unterdrückt die Strahlen von *F* bis *G*; in grösserer Concentration sogar von *E* bis nahe zu *H*. Von *E* an geht das Licht wenig geschwächt bis zum äussersten Roth durch; desgleichen wird das Ultraviolett nur schwach gedämpft.

Hinter gelben Schirmen lässt sich die Lichtempfindlichkeit der Bromsilbergelatine bis ins Roth leicht verfolgen. Die mit geeigneten Farbstoffen sensibilisirten Platten sind jedoch an Lichtempfindlichkeit für die weniger brechbaren Strahlen den gewöhnlichen Platten weitaus überlegen.

Geometrische Untersuchung über die Drehung der Polarisationsebene im magnetischen Felde.

(Mit 1 Tafel und 3 Holzschnitten.)

Von **Maximilian Sternberg**,
cand. med. in Wien.

E. v. Fleischl hat im Jahre 1884 als sehr wahrscheinlich nachgewiesen,[1] dass die Wellenfläche des Lichtes im homogenen magnetischen Felde aus zwei einander schneidenden Umdrehungsflächen bestehe, als welche in der Axe gegen einander verschobene Rotationsellipsoide von sehr kleiner Excentricität anzunehmen wären. Kurz darauf hat Cornu eine Ableitung der Wellenfläche veröffentlicht.[2] Er erklärt das Cosinusgesetz Verdet's allein für nicht hinreichend, um daraus die Gleichung derselben zu bestimmen, und stützt sich noch auf ein weiteres von ihm[3] aufgestelltes Gesetz. Er kommt zu dem Resultate, dass die fragliche Fläche aus zwei gegen einander verschobenen Kugeln besteht.

Die Form indess, in der Cornu das Cosinusgesetz verwendet hat, enthält eine Vernachlässigung, welche auf das Resultat von wesentlichem Einflusse ist. Es dürfte daher vielleicht nicht überflüssig sein, eine abermalige Untersuchung des Gegenstandes von einem etwas allgemeineren Gesichtspunkte aus und auf einem anderen Wege zu versuchen.

Wir nehmen an, es durchsetze ein Strahl linear polarisirten, monochromatischen Lichtes irgend ein drehendes homogenes

---

[1] v. Fleischl, Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. Wien. Bd. XC, II. Abth., S. 1151.

[2] Cornu, Comptes rendus Bd. XCIX, S. 1045.

[3] Cornu, Comptes rendus Bd. XCII, S. 1365.

Medium. Die Wellennormale des Lichtstrahls bilde mit den Richtungen der Axen eines rechtwinkeligen Coordinatensystems im Raume beziehungsweise die Winkel φ, ψ und χ. Die Dicke der durchstrahlten Schichte drehender Substanz, in der Richtung der Wellennormale gemessen, sei δ. Dann lässt sich das Gesetz, nach welchem die Polarisationsebene des Lichtstrahls beim Austritte um den Winkel ω gedreht ist, jedenfalls ausdrücken durch

$$\omega = 2\delta . f(\varphi, \psi, \chi) \tag{1}$$

Nach der Theorie von Fresnel besteht nun zwischen ω und den Wellenlängen λ' und λ'' der beiden circular polarisirten Strahlen, in welche der linear polarisirte Lichtstrahl zerlegt werden muss, damit eine Drehung der Polarisationsebene erzeugt werde, die Beziehung

$$\omega = \pi\delta\left(\frac{1}{\lambda''} - \frac{1}{\lambda'}\right).$$

Also ist mit Rücksicht auf 1)

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\lambda''} - \frac{1}{\lambda'}\right) = \frac{f(\varphi, \psi, \chi)}{\pi}.$$

Wir setzen

$$\frac{f(\varphi, \psi, \chi)}{\pi} = \frac{1}{F(\varphi, \psi, \chi)},$$

somit

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\lambda''} - \frac{1}{\lambda'}\right) = \frac{1}{F(\varphi, \psi, \chi)}.$$

Da diese Gleichung sich auf physikalische Verhältnisse bezieht, so muss sie homogen sein, also muss

$$F(\varphi, \psi, \chi) = \rho \tag{2}$$

sein, worin ρ eine Strecke bedeutet.

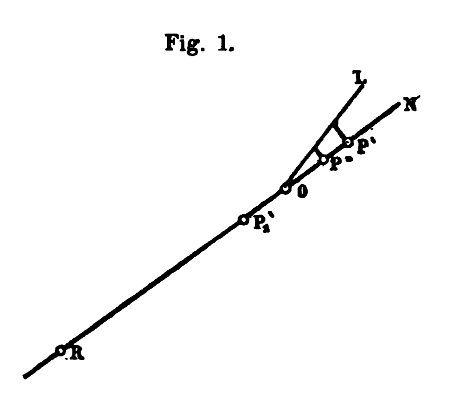
Man erhält so die Gleichung

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\lambda'} + \frac{1}{-\lambda''}\right) = \frac{1}{-\rho} \tag{3\alpha}$$

und diese lässt sich nunmehr in sehr einfacher Weise geometrisch interpretiren.

Wird im Punkte O (Fig. 1) zu einer bestimmten Zeit das Gleichgewicht des Lichtäthers gestört, so hat die Bewegung in der Richtung der Wellennormale N eines Lichtstrahls L nach der Zeit τ einer Schwingung die Wege $OP' = \lambda'$ für den einen circular polarisirten Theilstrahl und $OP'' = \lambda''$ für den entgegengesetzt circular polarisirten Strahl zurückgelegt. Man trage nun die Strecke OP'' in entgegengesetzter Richtung als $OP_1' = -\lambda''$ von O aus ab. Alsdann bestimmt $-\rho = OR$ nach 3α) einen Punkt R, welcher so gelegen ist, dass die Punkte O und R durch P' und P_1' **harmonisch** getheilt werden.

Fig. 1.



Die Gleichung 3α) kann ferner auch geschrieben werden

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{-\lambda'}+\frac{1}{\lambda''}\right)=\frac{1}{\rho} \qquad 3\beta)$$

Trägt man OP' nach der andern Seite als $OP_1'' = -\lambda'$ auf (vergl. Fig. 2), so gibt diese Gleichung die Entfernung ρ eines in positiver Richtung von O gelegenen Punktes R_1, welcher zu O in Bezug auf P'' und P_1'' harmonisch conjugirt ist.

Betrachtet man jetzt die Gesammtheit der von O ausgehenden ebenen Lichtwellen, so erfüllen diese vierten harmonischen Punkte R und R_1 der Wellennormalen eine Fläche. Ihre Gleichung in Polarcoordinaten für O als Pol drückt 2) aus.

Da die Function F der reciproke Werth von f mal einem constanten Factor ist, und f das Gesetz der Drehung enthält, so gibt die Form dieser Fläche für ein Medium das Gesetz der Drehung in demselben an. Die linearen Parameter der Fläche sind proportional der Zeit, die Werthe derselben für eine bestimmte Zeiteinheit, z. B. für die Zeitdauer einer Schwingung, geben daher ein Mass für das Drehungs-

vermögen des Mediums im absoluten Masssystem. Diese Fläche, durch welche somit die Drehung in einem Medium vollkommen bestimmt ist, möge „Drehungsfläche" heissen. [1]

Für eine drehende Flüssigkeit ist der Drehungswinkel ω für jede Richtung derselbe; F ist folglich eine Constante und die Gleichung 2) der „Drehungsfläche" bezeichnet in diesem Falle eine Kugel. Sie ist concentrisch mit den Kugeln der Wellenoberfläche. [2] Zwischen ihrem Radius ρ für die Zeit τ und dem specifischen Drehungsvermögen $[\rho]$ besteht die Beziehung

$$\rho \cdot [\rho] = 360.$$

Für das homogene magnetische Feld hat bekanntlich Verdet das Gesetz aufgestellt, dass die Drehung, welche die Polarisationsebene eines linear polarisirten Lichtstrahls beim Durchgange durch ein Feld von constanter Intensität erleidet, dem Cosinus des Winkels zwischen der Richtung des Lichtstrahls und der Richtung der Kraftlinien proportional ist.

Wäre nun zwischen den Richtungen von Strahl und Wellennormale eine merkliche Abweichung vorhanden, so müsste ein Lichtstrahl, der aus Luft senkrecht auf die Oberfläche des der magnetischen Wirkung unterworfenen Mediums einfällt, bei seinem Wiederaustritte eine Parallelverschiebung zeigen. Eine solche ist aber bis jetzt nicht nachgewiesen worden. Es ist also der Winkelunterschied zwischen Lichtstrahl und Wellennormale ein sehr geringer, und daher die Annahme gestattet, dass das Verdet'sche Gesetz sich auf den Winkel zwischen Wellennormale und Richtung der Kraftlinien beziehe — eine Annahme, welche auch Cornu stillschweigend seiner Ableitung der Wellenfläche zu Grunde gelegt hat.

Unter dieser Voraussetzung lässt sich nun die „Drehungsfläche" bestimmen. Ist ω der Drehungswinkel, δ die Dicke der

---

[1] Diese Betrachtung lässt sich auf nichthomogene drehende Medien ausdehnen, wenn man unter die Coordinaten der Wellennormale N die Länge des Perpendikels aufnimmt, das aus dem Ursprunge auf N gefällt wird, und wenn die Grösse δ ein Wegelement der Lichtwelle von solcher Kleinheit bedeutet, dass die Geschwindigkeit innerhalb desselben constant bleibt.

[2] v. Fleischl, Sitzb. Bd. XC, II. Abth. S. 478.

drehenden Schichte, m eine Constante, so ist

$$\omega = 2\delta m \cos\varphi,$$

daher

$$F(\varphi, \psi, \chi) = \frac{\pi}{m \cos\varphi},$$

wenn die X-Axe in die Richtung der Kraftlinien gelegt wird. Die Gleichung der „Drehungsfläche" für die Zeit τ ist also

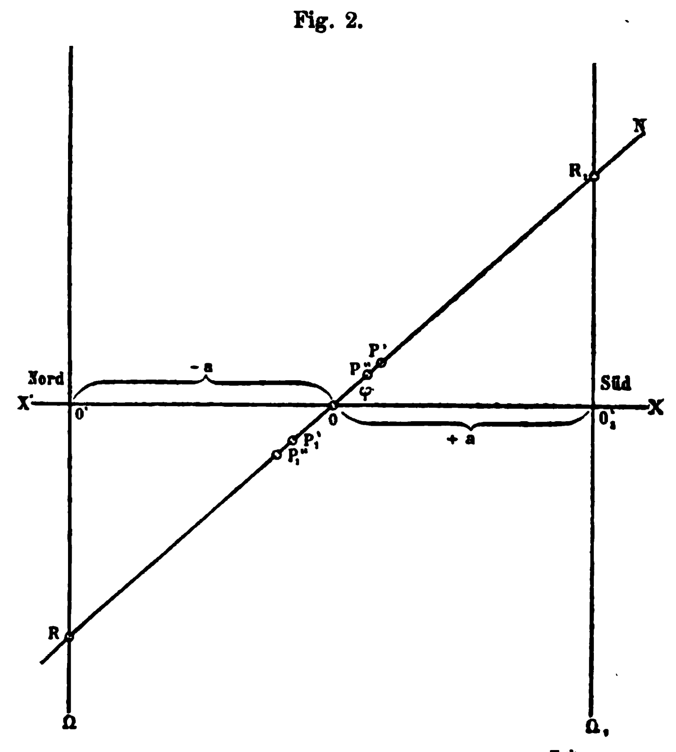
$$\rho = \frac{\pi}{m \cos\varphi}$$

und, da die Gleichung homogen sein muss, ist

$$\frac{\pi}{m} = a$$

zu setzen, worin a eine Strecke bedeutet.

Fig. 2.



Hat der Lichtstrahl die Richtung Nord-Süd, so ist die Wellenlänge $OP' = \lambda'$ des rechts circular polarisirten Theilstrahls grösser als die des links circularen, a ist folglich nach 3) negativ zu nehmen. Für die umgekehrte Richtung ist a positiv.

Die vollständige Gleichung der Drehungsfläche ist demnach

$$\rho = \pm \frac{a}{\cos \varphi} \tag{4)}$$

d. i. die Gleichung zweier auf die Richtung der Kraftlinien senkrechten Ebenen.

Ihre Tracen auf einer durch Wellennormale und X-Axe gelegten Ebene stellen Ω und Ω_1 in Fig. 2 dar.

Man kann demnach das Cosinusgesetz Verdet's folgendermassen geometrisch interpretiren:

„Geht ein Strahl linear polarisirten Lichtes von einem Punkte eines homogenen magnetischen Feldes aus, so wird er in zwei circular polarisirte Strahlen von solchen Geschwindigkeiten zerlegt, dass die Wege der beiden Wellen in einer beliebigen Zeit, in entgegengesetzter Richtung vom Anfangspunkte aus auf der Wellennormale aufgetragen, zwei Paare von Punkten bestimmen, welche durch den Anfangspunkt der Lichtbewegung und durch die Schnittpunkte der Wellennormale mit zwei zur Richtung der Kraftlinien senkrechten Ebenen harmonisch getheilt werden. Beide Ebenen haben gleichen Abstand vom Ausgangspunkte des Strahls und dieser Abstand ist der Zeit proportional.“

Ist also für eine Schichte einer Substanz von der Dicke δ bei einer gewissen Intensität des magnetischen Feldes eine Drehung ω beobachtet worden, so ist nach der Fresnel'schen Theorie in Graden

$$\omega = 180\,\delta \left(\frac{1}{\lambda''} - \frac{1}{\lambda'}\right)$$

nach 3) und 4)

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\lambda''} - \frac{1}{\lambda'}\right) = \frac{1}{a : \cos \varphi} \tag{5)}$$

demnach

$$\omega = 360 \frac{\delta}{a} \cos \varphi \tag{6)}$$

Um ein Beispiel zu geben, seien die von Cornu (Compt. rend. Bd. CII, S. 5) mitgetheilten Messungen benützt. Es wurde eine concentrirte Jodquecksilberjodkaliumlösung in einer Röhre von 20·39 cm. Länge und Natriumlicht verwendet. Auf dieselbe Intensität des magnetischen Feldes reducirt, berechnet sich der mittlere Werth von $\frac{\omega}{\cos\varphi}$ aus den Angaben mit 87·3172, es war also der Abstand beider Ebenen der „Drehungsfläche" nach einer Oscillationsdauer

$$2a = 720.20{\cdot}39.87{\cdot}3172 \text{ cm.} = 12818{\cdot}86 \text{ m.}$$

Es ist somit der Abstand sehr gross, wie es ja sein muss, weil der zu R harmonisch conjugirte Punkt O wegen der ausserordentlich kleinen Differenz $\lambda'-\lambda''$ der Mitte von $P'P'_1$ sehr nahe liegt.

Geht also eine Gleichgewichtsstörung im Lichtäther von einem Punkte O des homogenen magnetischen Feldes aus, so ist die Bewegung nach einer beliebigen Zeit auf jeder durch O gelegten Wellennormale in vier Punkten $P'P''P'_1P''_1$ angelangt, welche die vorhin erörterte Beziehung verknüpft. Der geometrische Ort dieser Punkte P ist die „Surface of wave slowness" Hamilton's. Dieselbe ist in unserem Falle offenbar eine Rotationsfläche, deren Axe in der Richtung der Kraftlinien liegt, und es genügt daher, einen Schnitt mit einer durch die Axe gelegten Ebene zu untersuchen. Die so entstandene Curve bestimmt auf jeder durch O gezogenen Geraden vier Punkte. Ihre Polargleichung für O als Pol ist daher in ρ vom vierten Grade:

$$\rho^4 + A\rho^3 + B\rho^2 + C\rho + D = 0,$$

worin die Coëfficienten Functionen von φ sind. Fassen wir zunächst die Zeit τ einer Schwingungsdauer ins Auge, so sind die Wurzeln dieser Gleichung

$$\lambda', \lambda'', -\lambda', -\lambda'',$$

also ist

$$A = 0, B = -(\lambda'^2 + \lambda''^2), \; C = 0, \; D = (\lambda'\lambda'')^2.$$

Es ist demnach B eine negative Grösse, D ein vollständiges Quadrat, und die Gleichung ist

$$\rho^4 - P\rho^2 + Q^2 = 0.$$

Diese Gleichung ist aber das Product der beiden folgenden

$$\rho^2 - \rho\sqrt{P-2Q} - Q = 0 \qquad 7\alpha)$$

$$\rho^2 + \rho\sqrt{P-2Q} - Q = 0 \qquad 7\beta)$$

Die fragliche Curve besteht somit aus zwei Curven. Sie können in einer Gleichung geschrieben werden

$$\rho^2 \mp \rho\sqrt{P-2Q} - Q = 0.$$

Die Wurzeln von $7\alpha)$ sind λ' und $-\lambda''$, die von $7\beta)$ sind $-\lambda'$ und λ''; es gehören also die Punkte P' und P'_1 der Curve $7\alpha)$ an, P'' und P''_1 der Curve $7\beta)$. Es ist aus 7)

$$\rho = \tfrac{1}{2}\{\pm\sqrt{P-2Q} \pm \sqrt{P+2Q}\}$$

also

$$\left.\begin{aligned} \lambda' &= \tfrac{1}{2}\{\sqrt{P-2Q} + \sqrt{P+2Q}\} \\ \lambda'' &= \tfrac{1}{2}\{-\sqrt{P-2Q} + \sqrt{P+2Q}\} \end{aligned}\right\} \qquad 7\gamma)$$

$$\left.\begin{aligned} \lambda' - \lambda'' &= \sqrt{P-2Q} \\ \lambda'\lambda'' &= Q \end{aligned}\right\} \qquad 8)$$

Die Wurzeln von 7) sind der in 5) ausgesprochenen Bedingung unterworfen, mit Rücksicht auf 5) und 8) geht daher die Gleichung der Curve 7) über in

$$\rho^2 \mp \rho \cdot \frac{2Q}{a}\cos\varphi - Q = 0. \qquad 9)$$

worin Q nunmehr eine noch unbekannte Function von φ ist. Die Gleichung stellt ein Paar von congruenten Curven dar, welche sich nur durch das Vorzeichen von a unterscheiden.

Betrachten wir der Einfachheit halber zunächst nur die dem obern Vorzeichen entsprechende Curve, so gehören derselben die Punkte P' und P'_1 an. Damit eine solche krumme Linie der Gleichung 9) genüge und damit sie ferner physikalisch brauchbar sei, muss sie folgende Eigenschaften haben:

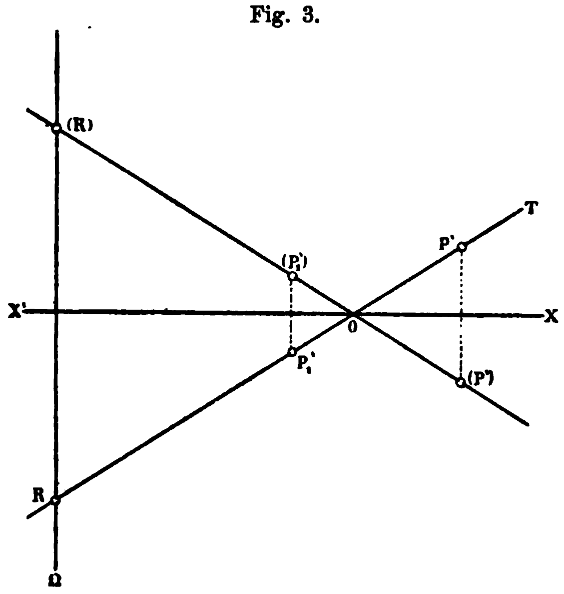
I. Sie muss auf jeder durch einen festen Punkt O gezogenen Transversalen, zwei und nur zwei von einander verschiedene Punkte so bestimmen, dass dieselben durch den Punkt O und den Schnittpunkt der Transversalen mit einer festen, in endlicher Entfernung gelegenen Geraden Ω harmonisch getheilt werden.

II. Sie muss eine um O geschlossene Curve sein.

II. Sie muss symmetrisch zur X-Axe liegen.

Man sieht sofort, dass zweifach unendlich viele Büschel von Ellipsen diesen Bedingungen genügen. Denn

Fig. 3.



nimmt man auf irgend einer durch O gezogenen Geraden T einen Punkt P' beliebig an (Fig. 3), so ist auch der symmetrisch zu P' in Bezug auf die X-Axe gelegene Punkt (P') ein Punkt der Curve, ebenso P'_1 als vierter harmonischer Punkt zu ROP', und der symmetrische Punkt (P'_1). Nun hat jeder Kegelschnitt des durch diese vier Punkte bestimmten Büschels eine Hauptaxe auf XX', liegt also zu dieser Geraden symmetrisch, und es sind für jeden Kegelschnitt des Büschels O und Ω Pol und Polare; somit schneidet jede durch O gelegte Transversale T_i jede Ellipse des Büschels in einem durch O und den Schnittpunkt von T_i und Ω harmonisch getrennten Punktepaar.

Es sind also unter den durch die Gleichung 9) dargestellten Curven die Kegelschnitte enthalten. Es fragt sich nun, ob auch andere Curven, welche durch diese Gleichung repräsentirt sind, den aufgestellten Bedingungen genügen. Wir beschränken uns auf algebraische Curven.

Es ist zunächst klar, dass die Ordnung der Curve eine gerade Zahl sein muss; denn Curven von ungerader Ordnung haben stets mindestens einen unendlichen Ast.

Um die verschiedenen Möglichkeiten zu überblicken, lassen sich folgende drei Fälle unterscheiden:

1. O ist kein Punkt der Curve.
2. O ist ein vielfacher Punkt der Curve von der Ordnung $k < n-2$.
3. O ist ein $(n-2)$-facher Punkt der Curve.

Wenn O der Curve nicht angehört, so enthält jede Transversale durch O n, von diesem Punkte verschiedene Punkte der Curve. Es sollen nun blos zwei Punkte P' und P'_1 verzeichenbar sein. Die restlichen $(n-2)$ Punkte können alsdann reell oder imaginär sein. Sind sie sämmtlich reell und dürfen sie zugleich nicht von P' und P'_1 verschieden sein, so müssen sie entweder mit P' und P'_1 oder mit R paarweise zusammenfallen. In diesem Falle besteht also die Curve n^{ter} Ordnung aus einem mehrfach zu zählenden Kegelschnitte und der mehrfach gezählten Geraden Ω.

Sind die übrigen $(n-2)$ Punkte theilweise oder sämmtlich imaginär, so sind eigentliche Curven höherer Ordnung möglich, welche die geforderten Bedingungen erfüllen. Ein solcher Fall wird später betrachtet werden.

Ebenso gibt es krumme Linien höheren Grades, wenn O ein vielfacher Punkt von geringerer als der $(n-2)^{\text{ten}}$ Ordnung ist. Dann muss die Anzahl der durch O gehenden Curvenzweige eine gerade Zahl sein und O für jeden ein Inflexionspunkt, d. h. ein jeder Zweig muss eine ungerade Anzahl unendlich naher Punkte in O enthalten.

Für den Fall endlich, dass O ein $(n-2)$-facher Punkt der Curve ist, kann die Function Q in Gleichung 9) bestimmt werden.

Es lässt sich zunächst beweisen, dass O ein isolirter Punkt sein muss. Denn hätte O eine reelle Tangente Θ, so würde dieselbe mit der Curve ausser den $(n-2)$ in O vereinigten Punkten

noch einen unendlich nahen, im Ganzen also $(n-1)$ Punkte in O gemeinsam haben. Θ soll die Curve in einem, durch O und den Schnittpunkt von Θ mit einer festen Geraden Ω harmonisch getrennten Punktepaar schneiden; nun fiele aber ein Punkt dieses Paares mit O zusammen, folglich müsste auch der andere, der n^{te} Schnittpunkt von Θ mit der Curve in O liegen. Dann würde sich also in der Richtung der Geraden Θ gar keine Lichtwelle fortpflanzen. Es kann demnach der Punkt O keine reellen Tangenten besitzen, d. h. er muss ein isolirter Punkt sein.

Die Gleichung der Curve in rechtwinkeligen Coordinaten für O als Anfangspunkt lautet demnach

$$u^{(n)}(x, y) + u^{(n-1)}(x, y) + u^{(n-2)}(x, y) = 0 \qquad 10)$$

worin die u ganze rationale homogene Functionen n^{ten}, $(n-1)^{ten}$, $(n-2)^{ten}$ Grades von x und y sind. Damit die Curve geschlossen sei, müssen ihre durch die Gleichung

$$u^{(n)}(x, y) = 0$$

dargestellten Asymptoten sämmtlich imaginär sein; die Curve muss des Ferneren symmetrisch zur X-Axe liegen, also darf y nur in geraden Potenzen vorkommen, folglich muss $u^{(n)}(x, y)$ sich zerlegen lassen

$$u^{(n)}(x, y) = M(y^2 + \alpha_1 x^2)(y^2 + \alpha_2 x^2) \ldots (y^2 + \alpha_{1/2 n} x^2)$$

worin die α positive Zahlen sind. Damit O ein isolirter Punkt der Curve sei, muss die Gleichung

$$u^{(n-2)}(x, y) = 0,$$

welche seine Tangenten gibt, nur imaginäre Wurzeln besitzen, d. h. es muss

$$u^{(n-2)}(x, y) = N(y^2 + \beta_1 x^2)(y^2 + \beta_2 x^2) \ldots (y^2 + \beta_{1/2(n-2)} x^2)$$

sein, worin die β positiv sind.

Es sei nun die Gleichung einer beliebigen Transversalen durch O

$$y = mx \qquad 11)$$

so sind die Abscissen ihrer beiden Schnittpunkte P' und P'_1 mit der Curve gegeben durch

$$x_i^2 + \frac{u^{(n-1)}(1, m)}{u^{(n)}(1, m)} x_i + \frac{u^{(n-2)}(1, m)}{u^{(n)}(1, m)} = 0.$$

Die Abscisse des zu O harmonisch conjugirten Punktes R ist

$$x = \frac{2x_1 x_2}{x_1 + x_2}.$$

Setzt man in diese Gleichung die Werthe für Summe und Product der bezifferten x aus der vorhergehenden ein und substituirt den Werth für m aus 11), so ist die Gleichung des Ortes von R

$$x . u^{(n-1)}\left(1, \frac{y}{x}\right) + 2u^{(n-2)}\left(1, \frac{y}{x}\right) = 0$$

oder

$$u^{(n-1)}(x, y) + 2u^{(n-2)}(x, y) = 0.$$

Dieser Ort[1] soll nun die Gerade $x \pm a = 0$ sein, also muss $u^{(n-2)}$ in $u^{(n-1)}$ enthalten sein, demnach

$$u^{(n-1)}(x, y) + 2u^{(n-2)}(x, y) = A(x \pm a)\, u^{(n-2)}(x, y),$$

daher die Gleichung der Curve

$$u^{(n-1)}(x, y) + [A(x \pm a) - 1].\, u^{(n-2)}(x, y) = 0$$

oder, mit Rücksicht auf die Werthe von $u^{(n)}$ und $u^{(n-2)}$

$$(y^2 + \alpha_{1/2n} x^2) - R \frac{(y^2 + \beta_1 x^2) \ldots (y^2 + \beta_{1/2(n-2)} x^2)}{(y^2 + \alpha_1 x^2) \ldots (y^2 + \alpha_{1/2(n-2)} x^2)} [C(x \pm a) - D] = 0.$$

Die Curve muss aber auch durch die Gleichung 9) ausgedrückt sein. Durch Transformation auf rechtwinkelige Coordinaten geht diese über in

$$(y^2 + x^2) - Q\left(1 \pm \frac{2x}{a}\right) = 0$$

Die Identificirung der beiden Ausdrücke ergibt

$$Q = R \frac{(y^2 + \beta_1 x^2)(y^2 + \beta_2 x^2) \ldots (y^2 + \beta_{1/2(n-2)} x^2)}{(y^2 + \alpha_1 x^2)(y^2 + \alpha_2 x^2) \ldots (y^2 + \alpha_{1/2(n-2)} x^2)}$$

woraus die entsprechende Form für die Polarcoordinaten folgt. Die Schnittpunkte mit der Ordinatenaxe sind durch

$$y^2 = R$$

gegeben; demnach muss R eine positive Grösse sein; und da es

---

[1] Die Gleichung desselben ist eine Verallgemeinerung der in Salmon-Fiedler, Analyt. Geometrie d. höh. ebenen Curven. Leipzig 1882. Art. 246 für den Fall der Curve vierter Ordnung Gegebenen.

ferner von der zweiten Dimension sein muss, ist die **Gleichung der Curve**

$$(y^2+x^2)(y^2+\alpha_1 x^2)\ldots(y^2+\alpha_{1/2(n-2)}x^2)-c^2\left(1\pm\frac{2x}{a}\right)(y^2+\beta_1 x^2)\ldots$$
$$(y^2+\beta_{1/2(n-2)}x^2)=0.$$

Diese Curve darf ausser den $1/_2(n-2)(n-3)$ Doppelpunkten in O, welche dem $(n-2)$-fachen Punkte daselbst äquivalent sind, nach Bedingung I. keinen weiteren reellen Doppelpunkt besitzen. Es sind aber nach der Lehre von der harmonischen Theilung ihre sämmtlichen Schnittpunkte mit der Geraden Ω Doppelpunkte, und umgekehrt liegen ihre sämmtlichen Doppelpunkte auf dieser Geraden. Die n Schnittpunkte derselben mit der Curve müssen also paarweise zusammenfallen; da sie ferner symmetrisch zur Abscissenaxe liegen sollen, muss n durch 4 theilbar sein. Das **Geschlecht** der Curve ist somit

$$D=\frac{(n-1)(n-2)}{2}-\frac{(n-2)(n-3)}{2}-\frac{n}{2}=\frac{1}{2}(n-4)$$

Die Ordinaten der imaginären Doppelpunkte gibt 12) für

$$x=\mp a. \qquad 13)$$

Die Resultante von 12) und 13) muss daher ein vollständiges Quadrat sein. Damit sind nun Beziehungen zwischen ihren Coëfficienten gegeben, aus denen sich die α und β für jede Curve bestimmen lassen. Und es hängt umgekehrt die Aufsuchung der imaginären Doppelpunkte von der Auflösung der Gleichung ab, welche der grösste gemeinschaftliche Theiler der Resultante und ihrer ersten Derivirten, gleich Null gesetzt ergibt. Es ist diese Aufgabe demnach für die hieher gehörigen Curven bis einschliesslich der sechzehnten Ordnung algebraisch lösbar.

So muss beispielsweise für die Curve vierter Ordnung [1]

$$(y^2+x^2)(y^2+\alpha x^2)-c^2\left(1\pm 2\frac{x}{a}\right)(y^2+\beta x^2)=0$$

---

[1] Die erörterte Curve vierter Ordnung ist von der sechsten Classe; der isolirte Punkt O ist zugleich ein doppelter Wendepunkt. Einiges Weitere über dieselbe folgt aus dem von Bobek, Sitzb. Bd. LXXX, II. Abth. S. 382 f. Gegebenen.

für die Substitution $x = \mp a$ die Discriminante verschwinden, also

$$[a^2(\alpha+1)+c^2]-4a^2(a^2\alpha+c^2\beta) = 0,$$

und die Ordinaten der imaginären Doppelpunkte sind

$$y = \pm\sqrt{-\tfrac{1}{2}[a^2(\alpha+1)+c^2]}.$$

Es kann somit die Wellengeschwindigkeitsfläche auch durch die Umdrehung eines Paares von Curven erzeugt werden, welche von der $4\nu^{\text{ten}}$ Ordnung und vom Geschlechte $2(\nu-1)$ sind, in der Axe, innerhalb des von der Curve umschlossenen Raumes eines isolirten, $(4\nu-2)$-fachen Punkt enthalten, der eine harmonische Polargerade besitzt.

Die Entscheidung nun, welche von den möglichen krummen Linien in Wirklichkeit der Hamilton'schen Fläche entspricht, erfordert die Kenntniss mindestens noch einer Erfahrungsthatsache über das optische Verhalten des magnetischen Feldes. Das von Cornu aufgestellte Gesetz

$$v'+v'' = 2v \qquad 14)$$

worin v', v'' die Geschwindigkeiten der beiden circular polarisirten Wellen, v die Geschwindigkeit im Medium ohne die Einwirkung des Magneten bedeuten, — könnte dies leisten, ist jedoch mit dem Cosinusgesetze unvereinbar.

Sucht man nämlich auf Grund dieser beiden Relationen die Wellengeschwindigkeitsfläche für die Zeit τ, so erhält man die Gleichung des Durchschnittes mit einer durch die Rotationsaxe gelegten Ebene auf folgende Weise. Man setzt

$$v\tau = \lambda,$$

dann wird aus 14)

$$\lambda'+\lambda'' = 2\lambda. \qquad 14\alpha)$$

Soll die Curve dem Cosinusgesetze genügen, so muss ihre Gleichung die Form 9) haben

$$\rho^2 \mp \rho \cdot \frac{2Q}{a}\cos\varphi - Q = 0.$$

Nach ρ aufgelöst, erhält man als Wellenlängen — vergl. 7 γ) —

$$\lambda' = \frac{Q}{a}\cos\varphi + \sqrt{\frac{Q^2}{a^2}\cos^2\varphi + Q}$$

$$-\lambda'' = \frac{Q}{a}\cos\varphi - \sqrt{\frac{Q^2}{a^2}\cos^2\varphi + Q}.$$

Also durch Subtraction und Quadrirung mit Rücksicht auf 14 a)

$$\lambda^2 = \frac{Q^2}{a^2}\cos^2\varphi + Q$$

$$Q = \frac{a^2}{2\cos^2\varphi}\left(-1 \pm \sqrt{1 + \frac{4\lambda^2}{a^2}\cos^2\varphi}\right) \qquad 15)$$

$$\rho = \pm\frac{a}{2\cos\varphi}\left(-1 \pm \sqrt{1 + \frac{4\lambda^2}{a^2}\cos^2\varphi}\right) \pm \lambda \qquad 16)$$

Das negative Wurzelzeichen ist unbrauchbar, weil ρ für dasselbe bei $\varphi = 90°$ unendlich würde. 16) ist zwar schon die Gleichung der gesuchten Curve; um dieselbe jedoch in einer bequemeren Form zu erhalten, transformirt man 9) auf rechtwinkelige Coordinaten und substituirt Q aus 15) mit positivem Wurzelzeichen.

Nach Ausführung einiger Reductionen ist die Gleichung des gesuchten Curvenpaares

$$x^2 + y^2 = \lambda^2\left(\frac{2x \pm a}{x \pm a}\right)^2.$$

Es sind Curven, welche unendliche Äste mit den Asymptoten $x \pm a = 0$ besitzen, also nicht brauchbar sind.

Verwendet man hingegen das Cosinusgesetz, statt wie in 5), in der angenäherten Form

$$v' - v'' = c\cos\varphi,$$

wie dies Cornu gethan hat, so geht die harmonische Relation und damit der Zusammenhang mit der Drehung der Polarisationsebene in Flüssigkeiten etc. verloren. Es kann somit eine solche Entscheidung vorläufig nicht getroffen werden.

Es ist indessen sehr wohl möglich, ja wahrscheinlich, wie der Entdecker selbst zugibt, dass das Cornu'sche Gesetz nur eine Annäherung darstellt; wie dies K. Exner für den Quarz gezeigt hat. [1]

Cornu hat darum als eigentliche Form seines Gesetzes die Differentialgleichung

$$dv' + dv'' = 0$$

aufgestellt. Theoretische Betrachtungen, welche v. Lang durchgeführt hat, [2] ergeben die Gleichung

$$\tfrac{1}{2}(v'^2 + v''^2) = v^2. \qquad 17)$$

Die Differentialgleichung derselben

$$dv' + \frac{v''}{v'}\,dv'' = 0$$

unterscheidet sich von der Cornu'schen nur durch den der Einheit sehr nahen Factor $\frac{v''}{v'}$ des einen Summanden.

Wenn man nun zu diesem Gesetze 17) die erzeugende Curve für die Oberfläche der Wellengeschwindigkeit sucht, so erhält man aus den Gleichungen

$$\lambda'^2 + \lambda''^2 = 2\lambda^2 \qquad 17\alpha)$$

$$\rho^2 \mp \rho . \frac{2Q}{a}\cos\varphi - Q = 0 \qquad 9)$$

nach einer der soeben durchgeführten ganz ähnlichen Rechnung als ihre Gleichung

$$x^2 + y^2 = \frac{2\lambda^2(2x \pm a)^2}{a^2 + (2x \pm a)^2}.$$

Die Asymptoten dieser Curve sind durch die Gleichung

$$x^2 \pm ax + \tfrac{1}{2}a^2 = 0$$

gegeben, sind also imaginär, d. h. die Curve liegt ganz im Endlichen. Die Schnittpunkte derselben mit einer durch O gezogenen Transversalen bestimmt man mit Hilfe der Gleichungen

---

1 Exner, Sitzb. Bd. XCI, II. Abth. S. 218.

2 v. Lang, Poggend. Annal. Bd. CXIX. 1863. S. 74.

$$\frac{\lambda'-\lambda''}{\lambda'\lambda''} = \frac{2\cos\varphi}{a} \tag{5}$$

$$\lambda'^2 + \lambda''^2 = 2\lambda^2 \tag{17α}$$

es folgt aus diesen

$$\lambda' + \lambda'' = \pm\sqrt{2\left(\lambda^2 - \frac{a^2}{4\cos^2\varphi}\right) \pm \frac{a}{\cos\varphi}\sqrt{\frac{a^2}{4\cos^2\varphi} + 2\lambda^2}}$$

$$\lambda' - \lambda'' = \pm\left(\sqrt{2\lambda^2 + \frac{a^2}{4\cos^2\varphi}} \mp \frac{a}{2\cos\varphi}\right).$$

$\lambda' + \lambda''$ ist bei positivem Vorzeichen der inneren Wurzel reell, bei negativem imaginär, es enthält somit jede Transversale durch O zwei und nur zwei reelle Punkte der Curve. Da dieselbe endlich auch symmetrisch zur X-Axe liegt, genügt sie somit den früher aufgestellten Bedingungen.

Die Ordinaten für $x = 0$ sind

$$y = \pm\lambda.$$

Senkrecht auf die Richtung der Kraftlinien findet in diesem Falle somit keine Geschwindigkeitsänderung statt.

Da die reellen Schnittpunkte P' und P'_1 einer Transversalen durch O ebenso wie die imaginären P'_2 und P'_3 durch O und den Schnittpunkt R der Transversalen mit der Geraden Ω harmonisch getrennt werden, ist

$$\frac{2}{OR} = \frac{1}{OP'} + \frac{1}{OP'_1}$$

$$\frac{2}{OR} = \frac{1}{OP'_2} + \frac{1}{OP'_3}$$

also

$$\frac{4}{OR} = \frac{1}{OP'} + \frac{1}{OP'_1} + \frac{1}{OP'} + \frac{1}{OP'_3}$$

d. h. die Gerade Ω ist die gerade Polare von O bezüglich der Curve.

Die Gestalt eines solchen Curvenpaares zeigt Fig. 4 (Tafel; die zweite Gerade Ω_1, die rechts zu liegen käme, ist weggelassen). Man sieht, dass sie Ellipsen sehr ähnlich sind.

Zur Bestimmung von Punkten der Curven dient folgende Construction. Es sei (Fig. 4): $OO' = a$, $OM = \lambda$. Man beschreibt aus O mit dem Radius $OA = \frac{1}{2}\lambda\sqrt{2}$ einen Kreis, wählt in der Peripherie einen beliebigen Punkt α, so sind $A\alpha$ und $B\alpha$ zwei Radienvectoren der Curve. Man macht $O1 = B\alpha$, $O2 = A\alpha$ und bestimmt zu $12O$ den vierten harmonischen Punkt r, zieht $OR = Or$, dann sind die Schnittpunkte $P' P'_1 P'' P''_1$ von OR mit den beiden Kreisen von den Radien $O1$ und $O2$, Punkte des Curvenpaares.

Es sei noch der Fall der Kegelschnitte kurz betrachtet. Die Annahme

$$Q = \frac{C}{h^2 \sin^2\varphi + k^2 \cos^2\varphi}$$

ergibt eine Curve vierter Ordnung, welche in den isolirten Punkt O und einen Kegelschnitt zerfällt, dessen Gleichung ist

$$h^2 y^2 + k^2 \left(x \mp \frac{C}{ak^2}\right) = C + \frac{C}{a^2 k^2} \tag{18}$$

Die Hamilton'sche Fläche besteht also in diesem Falle aus zwei congruenten Rotationsellipsoiden, welche in der Richtung der Hauptaxe um $\frac{2C}{ak^2}$ gegen einander verschoben sind.

Sei für die Zeit τ die grosse Halbaxe α, der Abstand der beiden Mittelpunkte (die Verschiebung) $2\mu\alpha$, die numerische Excentricität ε und φ der Winkel zwischen Wellennormale und Abscissenaxe, so ist 18) mit entsprechenden Substitutionen für die Coëfficienten die Gleichung des Durchschnitts mit einer durch Wellennormale und X-Axe gelegten Ebene, und man erhält durch Transformation auf Polarcoordinaten

$$\left.\begin{aligned} &\lambda' = R + S,\ \lambda'' = -R + S \\ &\text{worin} \\ &R = \frac{\mu\alpha\cos\varphi}{(1-\varepsilon^2)^{-1}\sin^2\varphi + \cos^2\varphi} \\ &S = \sqrt{R^2 + \frac{\alpha^2(1-\mu^2)}{(1-\varepsilon^2)^{-1}\sin^2\varphi + \cos^2\varphi}} \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Also die Drehung

$$\omega = \pi\delta\frac{\lambda'-\lambda''}{\lambda'\lambda''} = \pi\delta\frac{2\mu}{1-\mu^2}\cdot\frac{1}{\alpha}\cos\varphi,$$

welches Resultat übrigens wegen $\mu\alpha(a+\mu\alpha) = \alpha^2$ schon aus 6) folgt. Da μ eine sehr kleine Zahl ist, kann man schreiben

$$\omega = \pi\delta\frac{2\mu}{\alpha}\cos\varphi. \qquad 20)$$

Für die Annahme zweier Rotationsellipsoide ist somit die Drehung von der Excentricität unabhängig; sie ist direct proportional dem Verhältnisse der Verschiebung zur grossen Halbaxe, und verkehrt proportional der Grösse dieser Halbaxe für eine Oscillationsdauer.

Was die Beziehung dieses Falles zum Gesetze von Cornu betrifft, so ist aus 19)

$$\lambda'\lambda'' = \frac{\alpha^2(1-\mu^2)}{(1-\varepsilon^2)^{-1}\sin^2\varphi+\cos^2\varphi}$$

Wenn die Excentricität ε sehr klein ist, so ist der Nenner nahe gleich 1, und das Product der Wellenlängen annähernd eine Constante. Dies entspräche dem Cornu'schen Gesetze in der Form

$$v'v'' = v^2 \quad .$$

ein Ausdruck, dessen Differentialgleichung der Cornu's ebenfalls sehr nahe käme. In diesem Falle wäre λ merklich gleich α und das Verhältniss μ der Verschiebung zur grossen Axe hätte für die oben angezogenen Messungen Cornu's den Werth $\mu = 0\cdot0000004$. [1] —

Wir sind von der Erkenntniss ausgegangen, dass eine Drehung der Polarisationsebene an sich eine harmonische Relation involvirt, und zwar zwischen dem Aus-

---

[1] $\lambda = 589.10^{-6} mm$, Brechungsexponent der concentrirten Jodquecksilberjodkaliumlösung für die D-Linie zu $n = 1\cdot726$ angenommen. Vergl. Goldschmidt, Neues Jahrb. f. Mineralogie. 1881. Über Verwendbarkeit etc. S. 54 des Separat-Abdruckes.

gangspunkte der Lichtbewegung, den Endpunkten der von demselben auf der Wellennormale in entgegengesetzter Richtung aufgetragenen Geschwindigkeiten der circular polarisirten Wellen, und gewissen vierten Punkten, welche durch das Gesetz der Drehung des betreffenden Mediums bestimmt werden. Wir haben den Ort dieser vierten harmonischen Punkte als „Drehungsfläche“ definirt und gesehen, dass durch dieselbe die Drehung in einem Medium vollkommen characterisirt ist. Wir haben gefunden, dass unter der Voraussetzung, das Cosinusgesetz beziehe sich auf die Wellennormale, diese „Drehungsfläche“ für das homogene magnetische Feld aus zwei zur Richtung der Kraftlinien normalen Ebenen besteht. Auf Grund dessen wurde die Oberfläche der Wellengeschwindigkeit gesucht; es fand sich, dass selbe aus einem Paar congruenter Rotationsflächen zusammengesetzt ist. Für die erzeugenden Curven ergaben sich zahlreiche mögliche Fälle, darunter auch zwei in der Richtung der Kraftlinien gegen einander verschobene Ellipsen. Eine Entscheidung unter diesen Möglichkeiten liess sich jedoch nicht treffen, weil sich das Gesetz Cornu's, dass das arithmetische Mittel der Geschwindigkeiten der circular polarisirten Wellen gleich der Geschwindigkeit im Medium ohne die Einwirkung des Magneten sei, als unbrauchbar erwies. Nahm man dagegen an, dieses Gesetz sei nur eine Annäherung, so genügten ein Paar gewisser Flächen vierter Ordnung und ein Paar Rotationsellipsoide von sehr kleiner Excentricität den an eine Wellengeschwindigkeitsfläche zu stellenden Anforderungen.

Es ist somit die von v. Fleischl aufgestellte Fläche als Hamilton'sche „Surface of wave slowness“ aufzufassen, ebenso die Fläche Cornu's, die ja ein specieller Fall der ersteren ist.

Die Wellenoberfläche als Ort des Maximums der Lichtintensität nach einer bestimmten Zeit wird aus den negativen Fusspunktflächen der beiden Theile der Wellengeschwindigkeitsfläche für den Ausgangspunkt der Lichtbewegung als Pol bestehen.

M. Sternberg: Circularpolarisation im magnetischen Felde.

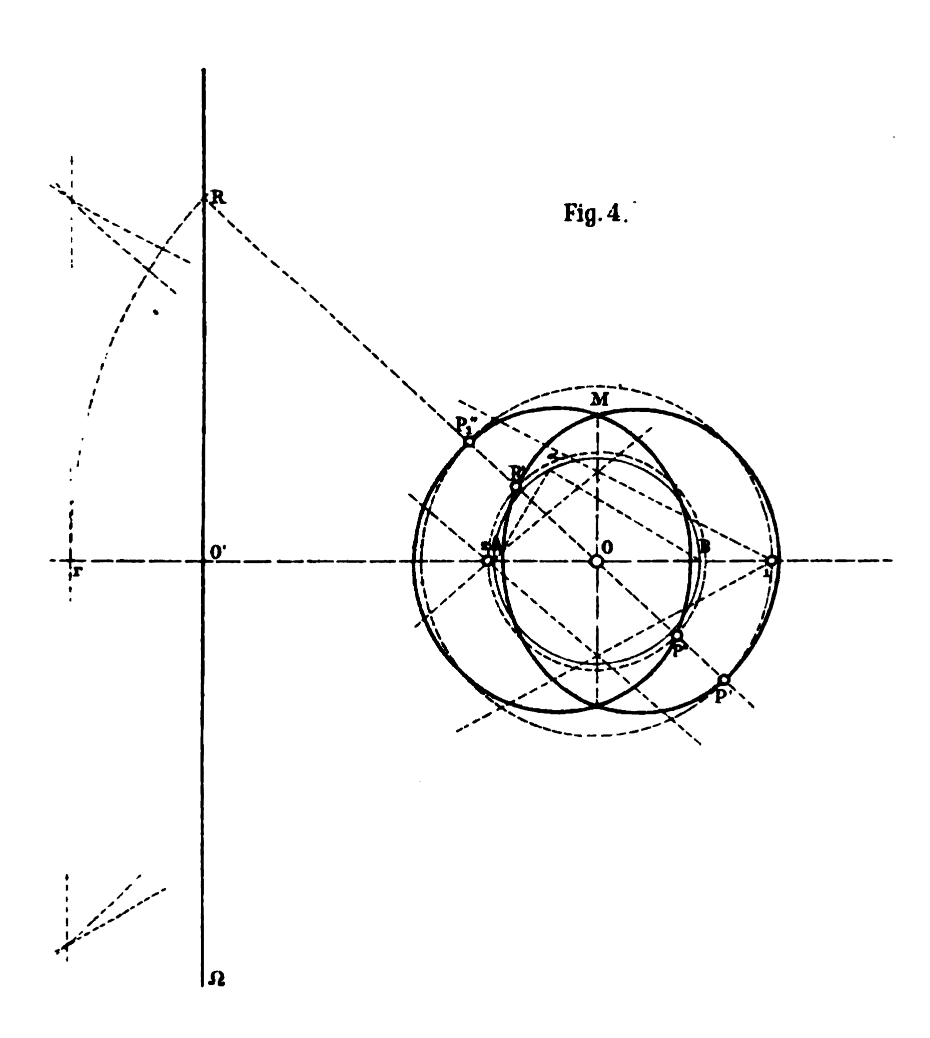


Fig. 4.

Elektrische und thermische Eigenschaften von Salzlösungen.

Von Dr. **James Moser.**

Zweite Mittheilung.

Ich beehre mich auch heute, der hohen Akademie Consequenzen aus denselben vier Abhandlungen mitzutheilen, welche schon meiner vorigen Mittheilung vom 16. Juli 1885 zu Grunde lagen. Diese vier Abhandlungen sind:

1. Moser, 21. September 1877, Naturf. Vers. und
 8. November 1877, Berliner Akademie;
2. v. Helmholtz, 26. November 1877, Berliner Akademie;
3. Moser, 19. December 1878, Berliner Akademie;
4. v. Helmholtz, 27. Juli 1882, Berliner Akademie.

§. 4. Die elektromotorische Verdünnungs-Constante.

Gleich in meiner ersten Publication über den Concentrations-Strom, September 1877, hatte ich diesen Strom, nach dem Schema:

Zn, verdünntes $ZnSO_4$, concentrirtes $ZnSO_4$, Zn,

dargestellt als den Reactions-Strom gegen die Wanderung der Ionen. Für diese Wanderung ergeben aber die Untersuchungen des Herrn Hittorf und des Herrn F. Kohlrausch in verdünnten Lösungen

1. für jedes Salz constante Wanderungszahl,
2. für jedes Ion bestimmte Geschwindigkeit.

Es liegt daher die Aufgabe nahe, und ich habe sie mir gestellt, ob, wie die Wanderung der Ionen selbst, nicht auch ihr Reactions-Strom sich charakterisiren liesse

1. durch eine Constante für jedes Salz,
2. durch eine Constante für jedes Ion,

so dass sich die Constante des Salzes als Summe der beiden Ionenconstanten darstellen würde.

Das nächste Ziel ist also, den Reactions-Strom durch eine Constante zu charakterisiren. Die vergleichenden Messungen der elektromotorischen Kräfte, welche zuerst ich an Concentrations-Strömen gemacht und veröffentlicht hatte, wie auch die Theorie I, welche Herr v. Helmholtz daran angeschlossen hat, zeigen, dass für ein und dasselbe Salz die elektromotorische Kraft des Stromes nicht von der absoluten Grösse der Verdünnung, sondern nur von dem Verhältniss der Verdünnungen der Lösungen an der Kathode und Anode abhängt. Bleibt dieses Verhältniss constant, so ist es auch innerhalb gewisser Grenzen die elektromotorische Kraft. Das Einfachste ist, die Lösung an der Anode doppelt so stark zu verdünnen, als an der Kathode. Ich beobachtete also den Strom zwischen zwei Lösungen, welche Einen Theil desselben Salzes enthielten in:

	an der Anode:	an der Kathode:
	2 Liter	1 Liter
	4 „	2 „
	8 „	4 „
allgemein		
	$2n$ Liter	n Liter

und bekam so allemal dieselbe elektromotorische Kraft. Diese constante elektromotorische Kraft zwischen einfacher und doppelter Verdünnung nenne ich elektromotorische Verdünnungs-Constante des Salzes. Diese Constante ist geeignet, den Reactions-Strom gegen die Wanderung der Ionen für das betreffende Salz zu charakterisiren.

Wie erwähnt, tritt diese Constanz nur ein innerhalb gewisser Grenzen, denn zwischen concentrirteren Lösungen einfachen und doppelten Salzgehaltes wird die elektromotorische Kraft grösser, als die Verdünnungs-Constante und für äusserst verdünnte Lösungen sind keine constanten Beobachtungsresultate zu erzielen.

Als ich so die Verdünnungs-Constante für möglichst viele Salze experimentell bestimmen wollte, zeigten sich in deren Auswahl mehr Schwierigkeiten, als ich erwartete. Denn es müssen

nicht nur die Elektroden gleich sein und bleiben, es dürfen auch die Lösungen sich nicht zersetzen und es darf ferner keine directe chemische Einwirkung der Lösung auf die Elektroden stattfinden. Sehr viel schwieriger und noch enger begrenzt wird die Auswahl der Lösungen, wenn nicht nur diese Bedingungen zu erfüllen sind; sondern wenn die Verdünnungs-Constanten verschiedener Salze zu dienen haben als Grundlage für weitere Schlüsse, namentlich zur Beantwortung der zweiten Frage nach den Constanten für die Ionen. Dann ist es wünschenswerth, für die verschiedenen Salze solche Verdünnungs-Constanten zu erhalten, dass sie möglichst grosse und von einander stark abweichende Werthe besitzen. Um concrete Beispiele anzuführen, so gelang es selbst bei Nickelsalzen mir nicht, die Verdünnungs-Constante zu bestimmen, und die einander entsprechenden Kupfer- und Zinksalze gaben bei Vorversuchen so nahe an einander liegende Werthe, dass sich nicht sagen liess, ob diese Werthe identisch seien oder im Verhältniss der Atomgewichte stehen.

Ein gutes Resultat lieferten aber vier Salze, Nitrat und Acetat des Bleies und des Zinks. Zunächst zeigen sie mit Klarheit die Verdünnungs-Constante. Diese ist in Millivolts ausgedrückt für

Bleiacetat	2·6
Bleinitrat	8·3
Zinkacetat	5·9
Zinknitrat	11·6.

Es erscheinen diese Zahlen geeignet, Antwort zu geben auf die zweite Frage, ob nicht nur jedem Salze, sondern auch jedem Ion eine elektromotorische Verdünnungs-Constante zukommt. Denn wenn wir dieselben in folgende Tabelle schreiben:

	$C_2H_3O_2$	NO_3	
Pb	2·6	8·3	$\Delta = 3\cdot3$
Zn	5·9	11·6	
	$\Delta = 5\cdot7$		

so erkennen wir sofort, dass die Differenz zwischen Salpetersäure- und Essigsäurerest beim Blei sowohl, als beim Zink dieselbe ist, nämlich 5·7 Millivolt, und dass die Differenz zwischen Zink und Blei für eine, wie für die andere Säure 3·3 Millivolt beträgt. Mit anderen Worten: Die Verdünnungs-Constante des Zinks ist um 3·3 Millivolt grösser, als die des Bleies, die Constante von NO_3 um 5·7 grösser, als von $C_2H_3O_2$.

Wenn also die Verdünnungs-Constanten der drei Salze: Zinkacetat, Zinknitrat, Bleiacetat gegeben sind, so lässt sich die des vierten Salzes, Bleinitrat, berechnen. Dies habe ich gethan und durch die Beobachtung bestätigt.

Allgemein ausgedrückt: aus den drei beobachteten Constanten

$$a + k \qquad a_1 + k$$
$$a + k_1$$

berechnet sich die vierte

$$a_1 + k_1.$$

Es weisen die Zahlen also darauf hin, dass nicht nur

1. jedem Salze,

sondern auch

2. jedem Ion

eine elektromotorische Verdünnungs-Constante zukommt.

§. 5. Experimentelle Ergänzungen.

Die elektromotorischen Kräfte wurden an dem Kreiscompensator eines Universal-Galvanometers von Siemens und Halske bestimmt, die Nulllage mit Hilfe eines daneben aufgestellten Capillarelektrometers. Von grossem Nutzen waren mir Erfahrungen, welche Herr E. v. Fleischl an letzterem Instrumente gemacht und im Archiv für Anatomie und Physiologie 1879 und 1885 mitgetheilt hat. Doch habe ich nicht mechanisch, sondern galvanisch reponirt. Das Capillarelektrometer bot den Vortheil, die Eigenschaften eines gedämpften Galvanometers und eines Condensators auf engem Raume zu vereinigen. Aber als ich Verdünnungsconstanten auf einem indirecten Wege zu bestimmen versuchte, hatte es den Nachtheil, mich eine Zeit lang irre zu führen, Ströme mich vermuthen zu lassen, wo es sich nur

um Ladungen handelte. Ich schaltete deshalb eine Spiegelboussole neben dasselbe.

Als Normalkraft diente der hundertste Theil eines Daniell. Dies Daniell-Element wiederum wurde mit einem Latimer-Clark-Element verglichen, von denen eine Reihe (fünf), nach den Angaben von Lord Rayleigh und Frau Sidgwick in den Philosophical Transactions 1884 gefertigt, bis auf zwei Millivolt untereinander stimmende Kräfte anzeigte.

Eine Beschreibung meiner früheren Versuche findet sich Wied. Ann. XIV. 62.

§. 6. Theoretische Ergänzungen und Folgerungen.

Zu §. 1. Allgemein gilt für den Concentrationsstrom mit Überführung oder besser mit Überführungszahl die sich unmittelbar aus den Gleichungen $3a$ und $4c$ der Theorie Nr. I des Herrn v. Helmholtz ergebende Beziehung

$$P_k - P_a = \int_k^a q\,(1-n)\,V dp. \qquad \text{A.}$$

$P_k - P_a$	Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode.
q	die mit dem Äquivalent des Salzes verbundene Wassermenge.
$1-n$	Wanderungszahl des Anions.
V, p	Druck und Volumen des Wasserdampfes über der Lösung.

Schreibt man in Theorie Nr. II dieselben Buchstaben und behält dieselbe unabhängige Variable wie in Theorie I, so nimmt die Gleichung $2e$ der Theorie Nr. II

$$A_1 - A_0 = q \int_0^1 h\, v\, \frac{\partial p}{\partial h}\, dh$$

den folgenden Ausdruck an:

$$P_k - P_a = \int_k^a q\, V dp. \qquad \text{B.}$$

Es entspricht sich nämlich

Theorie II.	Theorie I.	
A_1	P_k	Potentialniveaux.
A_0	P_a	
q	1	elektrochemisches Äquivalent des Salzes.
h	q	Gewichtsverhältniss Wasser/Salz.

Diese Gleichung B gilt also für den Concentrationsstrom ohne Überführung oder correcter ohne Überführungszahl. Wählt man beim Experiment das Intervall so, dass die Wanderungszahl $(1-n)$ als constant zu betrachten ist, also eng bei concentrirten, beliebig weit bei verdünnten Lösungen, so folgt durch Division A/B der von mir in §. 1 ausgesprochene Satz:

$$\text{Überführungszahl} = \frac{\text{Kraft mit Überführungszahl.}}{\text{Kraft ohne Überführungszahl.}}$$

Für die in §. 4 dargestellte Verdünnungs-Constante eines Salzes kommt in Betracht die Gleichung 5*a* der Theorie Nr. I

$$P_k - P_a = b V_0 (1-n) \log \frac{q_a}{q_k}.$$

b	Verminderung der Dampfspannung.
V_0	Volumen des Dampfes über reinem Wasser.
$\frac{q_a}{q_k}$	Verdünnungsverhältniss.

Nimmt man das Verdünnungsverhältniss 2:1 und fasst alle Factoren, die nicht von der Natur des Salzes abhängen, also auch V_0 und log 2 zusammen, so stellt sich die Verdünnungs-Constante α dar als ein Product von drei Factoren

$$\alpha = C\, b\, (1-n).$$

C ist eine Constante und hat für alle Salze denselben Werth.

Für die Concentrations-Ströme in Quecksilbersalz-Ketten (§. 1) wird die Überführungszahl wiederum Eins und die elektromotorische Verdünnungs-Constante wird direct proportional der Verminderung der Dampfspannung:

$$\alpha_1 = C\, b.$$

Aus beiden Gleichungen folgt:

$$1-n=\frac{\alpha}{\alpha_1}$$

Die Wanderungszahl des Anions ist gleich dem Quotienten der beiden elektromotorischen Verdünnungs-Constanten. Anderseits ist nach den Untersuchungen des Herrn Hittorf und des Herrn F. Kohlrausch

$$1-n=\frac{v}{u+v}$$

d. h. die Wanderungszahl des Anions ist gleich dem Verhältniss seiner Beweglichkeit oder seiner molecularen Leitfähigkeit zur Summe der molecularen Leitfähigkeiten beider Ionen.

Hieraus folgt aber:

$$\frac{\alpha}{\alpha_1}=\frac{v}{u+v}$$

Die elektromotorischen Verdünnungs-Constanten eines Salzes (die mit und die ohne Überführungszahl) verhalten sich zu einander wie die moleculare Leitfähigkeit des Anions zur Summe der molecularen Leitfähigkeiten beider Ionen.

Interessant erscheint mir dieser Satz besonders deshalb, weil er eine Beziehung zwischen elektromotorischer Kraft und Widerstand enthält.

Wien, 1. Juli 1886.

Prof. Loschmidt's Phys.-chem. Univ.-Laboratorium.

Zur Constitution des α-Dichinolins.

Von Dr. **H. Weidel** und **H. Strache.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

Die Constitution einer als α-Dichinolin bezeichneten Substanz, welche der Eine von uns[1] vor einigen Jahren durch die Einwirkung von Natrium auf Chinolin erhalten und beschrieben hat, konnte nicht festgestellt werden, weil aus dieser Verbindung bei der Oxydation charakteristische Zersetzungsproducte nicht gewonnen werden konnten. Der Grund hiefür lag, wie in der betreffenden Abhandlung bemerkt wurde, wohl nur in dem Umstande, dass die für die Bildung von charakterisirbaren Spaltungsproducten nothwendigen Momente nicht ermittelt werden konnten. Nunmehr ist es uns aber gelungen, Oxydationsproducte darzustellen, welche die Constitution des Dichinolins zweifellos feststellen.

Bevor wir jedoch zur Beschreibung der Versuche und der hierbei gebildeten Substanzen übergehen, müssen wir über die Unklarheit, welche in Bezug auf die Nomenclatur der Körper von der Zusammensetzung $C_{18}H_{12}N_2$ herrscht, Einiges bemerken; denn eine Anzahl nicht identischer Verbindungen sind unter gleichem Namen beschrieben.

O. W. Fischer[2] hat durch Erhitzen eines Gemenges von Benzidin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure eine Base erhalten, welche er α-Dichinolyl genannt hat, und welche er mit dem α-Dichinolin identificirte.

Fast gleichzeitig beschreibt W. Roser[3] als Dichinolin eine Verbindung, die aus Benzidin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefel-

[1] Monatshefte f. Chemie 1881. 491.

[2] Monatshefte f. Chemie V. 417.

[3] Berl. Ber. XVII, p. 1817.

säure entsteht, welche Base er jedoch als verschieden von dem α-Dichinolin bezeichnet. Dass Roser diese beiden, nahezu gleich schmelzenden Verbindungen als verschieden betrachtet, gründet sich auf das Verhalten derselben gegen Jodmethyl, mit welchem Reagens das aus Chinolin und Natrium gebildete Product ein Additionsproduct mit einem Molekül, letzteres aber ein solches mit zwei Molekülen Jodmethyl liefert.

Ad. Claus und B. Stegelitz[1] erhielten aus Azobenzol, Glycerin und Schwefelsäure ein Product, welches sie α-Dichinolyl nennen und als identisch mit dem von O. W. Fischer und dem α-Dichinolin des Einen von uns bezeichnen. Die Behauptung Roser's, dass die beiden Substanzen nicht identisch seien, wird von Claus und Stegelitz durch die kurz vorher veröffentlichten Beobachtungen O. W. Fischer's bekämpft.

Weiters haben Ostermayer und W. Henrichsen[2] aus Benzidin in analoger Weise wie O. W. Fischer und Roser eine Base gewonnen, die sie mit dem α-Dichinolin identificirten und als α-Dichinolylin bezeichneten.

Die von den citirten Forschern aus dem Benzidin, respective dem Azobenzol erhaltenen, untereinander identischen Producte wurden nur desswegen als α-Dichinolin angesprochen, weil zu wenig Gewicht auf das Verhalten dieses Körpers gegen Jodmethyl gelegt wurde und auch ein krystallographischer Vergleich der beiden Substanzen nicht ausgeführt wurde. In der That hat W. Roser[3] in einer zweiten Abhandlung den stricten Beweis für die Nichtidentität der beiden Verbindungen erbracht, dadurch, dass er messbare Krystalle des aus Benzidin gewonnenen Dichinolylins herstellte, welche von Brauns gemessen wurden und sich als krystallographisch und optisch verschieden von den seinerzeit von Březina gemessenen erwiesen.

Obzwar später die Identität von den anderen Autoren[4] zurückgenommen wurde, so blieb der dazwischen eingebürgerte Name α-Dichinolylin für das aus Chinolin und Natrium entstehende Product erhalten.

---

[1] Berl. Ber. XVII, p. 2380.
[2] Berl. Ber. XVII, p. 2444.
[3] Berl. Ber. XVII, p. 2767.
[4] Ostermayer, Berl. Ber. XVIII, p. 333.

Um eine gewisse Conformität in der Nomenclatur herzustellen, wollen wir die Bezeichnung α-Dichinolin zurückziehen und die Substanz als (Py_α—Py_α) Dichinolyl bezeichnen.

Ausser den angegebenen Producten ($C_{18}H_{12}N_2$) sind noch eine Anzahl anderer isomerer Verbindungen bekannt geworden. So haben Zimmermann und Müller[1] aus dem Chinolin in ähnlicher Weise, wie man aus Benzol Diphenyl erzeugt, ein Dichinolyl erhalten, welches identisch ist mit der zuerst von Graham und Japp[2] gewonnenen Base, welche sich auch bei der Destillation der Cinchoninsäure mit Kalk[3] bildet, und die als β-Dichinolyl zu bezeichnen ist und auch beim Destilliren von Orthochinolinsulfosäure nach den Untersuchungen von O. Fischer und H. van Loo[4] entsteht.

Otto W. Fischer[5] hat aus dem Diphenylin durch die Einwirkung von Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure das bei 148° schmelzende δ-Dichinolyl erhalten, welches nach ihm als (B_2—B_4)-Dichinolyl zu betrachten ist.

Endlich haben W. v. Miller und F. Kinkelin[6] aus dem *m*-Amidophenylchinolin durch die Skraup'sche Synthese zwei isomere als α(*Py*)*m*(*B*)-Dichinolyl zu betrachtende Producte gewonnen.

Diese bis nun dargestellten, von Chinolin sich ableitenden Körper sind, wie dies schon von Miller angedeutet wurde, in drei grosse Gruppen zu theilen, deren Habitus durch die nachstehenden Formeln ausgedrückt erscheint:

$$\underbrace{\begin{matrix} C_6H_3 = C_3H_3N \\ | \\ C_6H_3 = C_3H_3N \end{matrix}}_{I}, \quad \underbrace{\begin{matrix} C_6H_3 = C_3H_3N \\ | \\ C_3H_2N = C_6H_4 \end{matrix}}_{II}, \quad \underbrace{\begin{matrix} C_3H_2N = C_6H_4 \\ | \\ C_3H_2N = C_6H_4 \end{matrix}}_{III}$$

Der Gruppe I unbedingt zugezählt werden müssen: Das aus Benzidin und Azobenzol gewonnene Product (α-Dichinolylin), das

---

1 Berl. Ber. XVII, p. 1965.
2 Chem. soc. 1881, I, p. 174.
3 Vergl. Weidel, Monatshefte.
4 Berl. Ber. XVII, p. 1899.
5 Monatshefte f. Chemie VI, p. 546.
6 Berl. Ber. XVIII, p. 1911.

aus Diphenyl von O. W. Fischer erhaltene δ-Dichinolyl und wahrscheinlich auch das β-Dichinolyl (β-Dichinolin) von Müller, Graham, Weidel, Fischer.

Die Gruppe II hat Repräsentanten in den von W. v. Miller und F. Kinkelin dargestellten *α*(*Py*)*m*(*B*)-Dichinolylinen.

Der Gruppe III ist, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht, das α-Dichinolin, nunmehr (*Pyα*—*Pyα*)-Dichinolyl, zuzuzählen.

Die Oxydation des (*Pyα*—*Pyα*)-Dichinolyls gelingt nur unter ganz besonderen Umständen, und es war ein bedeutender Material- und Zeitaufwand erforderlich, um die Verhältnisse zu bestimmen, unter welchen die Oxydationsproducte zu erhalten waren

Die von uns ermittelten Bedingungen, die Beschreibung der erhaltenen Körper wollen wir im Nachstehenden mittheilen, schicken aber gleich voraus, dass sich bei der Oxydation constant die folgenden Säuren, welche zum Theil noch nicht gekannt sind, bilden. Es sind:

$C_{17}H_{12}N_2O_3$, eine Säure, welche wir Kyklothraustinsäure[1] nennen wollen.

$C_{10}H_7NO_2$, Chinaldinsäure,

$C_7H_5NO_5$, Oxyisocinchomeronsäure,

$C_7H_7NO_2$, Anthranilsäure.

Die Gewinnung dieser Körper gelingt wie folgt:

10 Grm. unseres Dichinolyls werden in 500 CC. heisser, concentrirter Essigsäure in einem geräumigen Kolben aufgelöst. In diese Lösung wird eine siedende Auflösung von 65 Grm. übermangansaurem Kali in 1 Liter Wasser in kleinen Partien unter beständigem Umschütteln eingetragen. Anfänglich findet eine ziemlich lebhafte Einwirkung statt und es wird unter Kohlensäureentwicklung das Oxydationsmittel fast momentan verbraucht. Späterhin mässigt sich die Reaction und es tritt Ausscheidung von Braunstein ein. Ist schliesslich die gesammte Menge des Oxydationsmittels eingetragen, so wird nach dem

---

[1] Der Name ist abgeleitet von κυκλος (Ring) und θραυστος (zerbrochen, gesprungen).

Erkalten der Braunstein von der schwach röthlichgelb gefärbten Flüssigkeit (*A*) durch Filtration getrennt und mit einer grösseren Menge kalten Wassers gut gewaschen. Der Braunstein enthält die gesammte Menge der gebildeten Kyklothraustinsäure, welche sich durch ihre Unlöslichkeit in Wasser, in verdünnten Säuren und durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol besonders charakterisirt. Um diese Säure zu erhalten, muss man in den, in kaltem Wasser vertheilten Niederschlag (Braunstein) so lange gasförmige, schwefelige Säure einleiten, bis er als Mangansulfat in Lösung gebracht wurde. Diese Lösung (*B*) kann nun durch Filtration von der ungelöst gebliebenen Kyklothraustinsäure getrennt werden, die nach dem Waschen in der später zu beschreibenden Weise gereinigt wird. Das Filtrat *A* und die zugehörigen Waschwässer werden, um sie vor Zersetzung zu schützen, in einer Retorte im Kohlensäurestrom abdestillirt. Wenn die Flüssigkeit anfängt, concentrirter zu werden, scheidet sich eine krystallinische Substanz ab, welche ein heftiges Stossen des Retorteninhaltes verursacht; desswegen muss das Weiterabdestilliren unterbrochen werden, um diese krystallinische, bräunlich gefärbte Abscheidung (*C*) nach dem Erkalten durch Filtration zu trennen. Das Abdestilliren der Laugen muss öfters unterbrochen werden, um die sich immer wieder abscheidenden Quantitäten von *C* zu entfernen.

Schliesslich werden die letzten Reste der Essigsäure durch anhaltendes Erhitzen auf dem Wasserbade verflüchtigt. Es hinterbleibt eine röthlichbraun gefärbte krystallinische Masse, die grosse Mengen essigsaures Kali und noch zwei Zersetzungsproducte des Dichinolyls enthält. Dieser Rückstand wird in einer grösseren Menge Wassers gelöst und hierauf mit Äther bis zur völligen Erschöpfung extrahirt. Der Äther hinterlässt beim Abdestilliren eine röthlichgelb gefärbte Krystallmasse (*D*), die durch eine kleine Quantität einer syrupösen Substanz verunreinigt ist. In der wässerigen, mit Äther ausgeschüttelten Flüssigkeit wird zunächst eine quantitative Bestimmung des Kaliums ausgeführt, danach die Menge der Schwefelsäure bestimmt, welche zur Umwandlung des Kalis in schwefelsaures Kali erforderlich ist (zweckmässig ist, 10% mehr Schwefelsäure hinzuzugeben) und hierauf am Wasserbade zur Trockene eingedampft. Die rückbleibende Salzmasse wird mit 85procentigem Alkohol wiederholt extrahirt. Der nach

dem Abdestilliren des Weingeistes hinterbleibende Rückstand wird dann öfters aus Alkohol und Ätheralkohol umkrystallisirt. Es bleibt endlich eine schwach gelblich krystallinische Masse *E*, die dem äusseren Ansehen nach grosse Ähnlichkeit mit *D* hat, zurück, die ebenfalls durch eine kleine Menge einer syrupösen Substanz verunreinigt ist.

Das eingangs erwähnte Filtrat *B* enthält neben den grossen Quantitäten von Mangansulfat auch kleine Quantitäten der gebildeten Oxydationsproducte (ausgenommen Kyklothraustinsäure) und wird behufs Gewinnung derselben zunächst concentrirt und mit absolutem Alkohol gefällt. Hierdurch wird ein grosser Theil des schwefelsauren Mangans entfernt, welches durch Absaugen von der alkoholischen Flüssigkeit getrennt wird. Diese letztere wird neuerdings eingedampft und wieder mit Alkohol gefällt. Durch Wiederholung dieser Operation erhält man schliesslich eine Lauge, in welcher ausser den organischen Substanzen auch noch schwefligsaures Manganoxydul vorhanden ist. Weil dieser Körper in Alkohol löslich, ist es zweckmässig, ihn durch Schwefelsäure in das in Alkohol unlösliche Mangansulfat zu verwandeln (die Menge der Schwefelsäure muss ebenfalls durch eine quantitative Bestimmung ermittelt werden). Endlich erhält man eine alkoholische Lösung, die fast nur die organischen Producte enthält; diese wird dann in derselben Weise verarbeitet, wie vorhin angegeben und liefert eine gewisse Menge von *D* und *E*, welche auch mit diesen Partien zur weiteren Reinigung verwendet wird.

Reindarstellung der Kyklothraustinsäure.

Nach dem Einleiten der schwefeligen Säure in den in Wasser vertheilten kyklothraustinsäurehältigen Braunstein hinterbleibt diese Säure als eine gelblichgraue, flockige, unlösliche Masse, die noch etwas Dichinolyl enthält, welches sich der Einwirkung des Oxydationsmittels entzogen hat. Um dieses zu entfernen, wird die gut gewaschene Rohausscheidung in heissem Wasser suspendirt und wird durch allmälige Zugabe von Kalilauge die Säure in Lösung gebracht, während das Dichinolyl ungelöst bleibt und durch Filtration entfernt wird. Wir haben bei der Oxydation von 100 Grm. Dichinolyl circa 7 Grm. Base zurückgewonnen. Die kalische Lösung der Kyklothraustinsäure wird nach dem Erkalten

mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, wodurch die Gesammtmenge der Säure wieder abgeschieden wird. Nach dem Waschen und Trocknen dieser Ausscheidung wird sie wiederholt aus siedendem Xylol umkrystallisirt, eventuell mit Thierkohle entfärbt.

Die so dargestellte Kyklothraustinsäure ist im reinsten Zustande ein Aggregat von weissen, wolligen Krystallnadeln, die in heissem und kaltem Wasser unlöslich, nur schwierig in heissem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Xylol löslich sind. Eisessig nimmt die Säure leicht in der Wärme auf; die Kyklothraustinsäure löst sich in Salzsäure beim Erhitzen auf, die Lösung scheidet eine fein krystallinische, lebhaft gelb gefärbte Substanz ab, die als Salzsäureverbindung zu bezeichnen ist, und welche durch Wasser zersetzt wird.

Beim Erhitzen schmilzt die Kyklothraustinsäure, ein kleiner Theil verflüchtigt sich unzersetzt; bei weitem der grössere wird aber total zersetzt. Der Schmelzpunkt der reinen Säure wurde zu 252° C. (uncorr.) gefunden.

Die Analysen der bei 120° getrockneten Substanz lieferten die folgenden Werthe:

I. 0·2633 Grm. Substanz gaben 0·6747 Grm. Kohlensäure und 0·0984 Grm. Wasser.

II. 0·3083 Grm. Substanz gaben 0·7923 Grm. Kohlensäure und 0·1165 Grm. Wasser.

III. 0·2944 Grm. Substanz gaben 0·7566 Grm. Kohlensäure und 0·1102 Grm. Wasser.

IV. 0·3033 Grm. Substanz gaben 26·6 CC. Stickstoff bei 22° C. und 754·8 Mm.

V. 0·2852 Grm. Substanz gaben 24·9 CC. Stickstoff bei 24·9° C. und 738·6 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V
C......	69·88	70·08	70·09	—	—
H......	4·15	4·19	4·15	—	—
N......	—	—	—	9·86	9·73.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die eingangs erwähnte Formel $C_{17}H_{12}N_2O_3$, für welche sich die folgenden Procentgehalte berechnen:

	$C_{17}H_{12}N_2O_3$	Gefunden im Mittel
C	69·86	70·01
H	4·11	4·16
N	9·58	9·79.

Die angegebene Formel haben wir durch die Untersuchung des Baryt- und Kalksalzes bestätigt.

Kalksalz. Dasselbe wird erhalten zunächst in Form eines flockigen, gelblichweissen Niederschlages, wenn zu der in verdünntem Ammoniak gelösten Kyklothraustinsäure Chlorcalcium zugesetzt wird. Der Niederschlag ist in heissem Wasser ziemlich löslich, beim Abkühlen der Lösung scheidet sich das Kalksalz in langen, feinen, schwach glänzenden, verfilzten Nadeln aus. Das Kalksalz enthält Krystallwasser, welches bei 100° vollständig entweicht. Die Analyse dieser bei der angegebenen Temperatur getrockneten Verbindung ergab:

I. 0·3178 Grm. Substanz gaben 0·7622 Grm. Kohlensäure und 0·1043 Grm. Wasser.

II. 0·2729 Grm. Substanz gaben 0·0239 Grm. Calciumoxyd.

In 100 Theilen:

	I	II	$2(C_{17}H_{11}N_2O_3)Ca$
C	65·41	—	65·59
H	3·64	—	3·53
Ca	—	6·25	6·43.

Das lufttrockene Salz enthält 4 Moleküle Krystallwasser, wie die folgende Trockenbestimmung beweist:

0·3412 Grm. Substanz verloren bei 130° C. 0·0683 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$2(C_{17}H_{11}N_2O_3)Ca$
H_2O	20·01	18·79.

Barynmsalz. Dasselbe gleicht in seinem äusseren Ansehen der Calciumverbindung und wird auch wie diese dargestellt. Das Barynmsalz enthält Krystallwasser. In der bei 150° C. getrockneten Substanz ergab eine Barytbestimmung:

0·4753 Grm. Substanz gaben 0·1467 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

		$2(C_{17}H_{11}N_2O_3)Ba$
Ba	18·06	18·24.

Die Kyklothraustinsäure ist dadurch besonders charakterisirt, dass sie leicht bei der

Einwirkung von Essigsäureanhydrid

ein Anhydrid liefert.

Wird Kyklothraustinsäure in Essigsäureanhydrid eingetragen, so wird die Säure beim Erwärmen leicht gelöst; aus der Lösung krystallisirt beim Abkühlen eine Substanz in langen farblosen, biegsamen Nadeln, die einen schwachen Glanz besitzen.

Diese Krystalle sind auch in Xylol, Benzol, Chloroform etc. ziemlich leicht löslich, hingegen ist die Verbindung nur äusserst schwierig in concentrirter Kalilauge beim Kochen löslich. Säuren scheiden aus dieser Lösung wieder die Kyklothraustinsäure ab. Die durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid entstehende Substanz schmilzt bei 196° (uncorr.) und ist nach der Analyse und nach dem Verhalten als ein lactonartiges Anhydrid der Kyklothraustinsäure zu betrachten. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

I. 0·2832 Grm. Substanz gaben 0·7713 Grm. Kohlensäure und 0·0955 Grm. Wasser.

II. 0·2954 Grm. Substanz gaben 27·0 CC. Stickstoff bei 19° C. und 754·8 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{17}H_{10}N_2O_2$
C......	74·27	—	74·45
H	3·74	—	3·64
N	—	10·43	10·21.

Die Leichtigkeit, mit der die Bildung dieses lactonartigen Anhydrides erfolgt, kann mit Vortheil zur Reinigung der Kyklothraustinsäure verwendet werden, da man aus der Lösung des Kalisalzes, welches aus dem Anhydrid dargestellt wird, die Säure in vollkommen reinen, weissen Krystallflocken erhält.

Für die Constitution der Kyklothraustinsäure bezeichnend ist ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel, und zwar erhält man,

je nachdem sie in saurer oder alkalischer Lösung angewendet werden, verschiedene Producte.

I. Oxydation in saurer Lösung.

Wird die Kyklothraustinsäure in Eisessig gelöst und mit übermangansaurem Kali in gleicher Weise behandelt, wie oben angegeben wurde, so entstehen jene Producte, welche wir auch aus dem Dichinolyl erhalten haben und die weiter unten beschreiben werden, nämlich die Chinaldinsäure, α-Oxyisocinchomeronsäure und Anthranilsäure. Die Verbindungen wurden durch die Analyse und durch den Vergleich identificirt.

II. Oxydation in alkalischer Lösung.

Die in verdünnter Kalilauge gelöste Kyklothraustinsäure wird von übermangansaurem Kali nur äusserst schwierig angegriffen und es bedarf einer langen Einwirkungsdauer, um die Gesammtmenge der Säure zu oxydiren.

Kocht man die alkalische Lösung der Säure so lange mit dem Oxydationsmittel, bis das Filtrat vom Braunstein auf Zusatz von verdünnter Salzsäure keine unveränderte Kyklothraustinsäure mehr ausscheidet und unterbricht dann, so lässt sich aus der abfiltrirten farblosen Lösung eine neue Säure gewinnen, wenn man nach dem Concentriren die Flüssigkeit mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt, mit salpetersaurem Silber fällt und die weisse, gut gewaschene Silberfällung mit verdünnter Salzsäure in der Siedehitze zerlegt. Die Säure ist selbst in siedendem Wasser schwierig und nur in mit Salpetersäure angesäuertem heissem Wasser leicht löslich. Aus dieser Lösung scheidet sich beim längeren Stehen oder nach dem Concentriren eine weisse, perlmutterglänzende Masse ab, die aus einem Haufwerk von feinen Krystallblättchen besteht. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus angesäuertem Wasser kann die Substanz leicht rein dargestellt werden. Beim Erhitzen färbt sich die reine Säure bei 235° gelblich, weiters bräunlich und schmilzt unter Gasentwickelung bei 265—266° (uncorr.).

Die Analysen dieser krystallwasserfreien, bei 100° getrockneten Säure ergab Zahlen, aus welchen sich die Formel $C_{15}H_{10}N_2O_7$ berechnet.

I. 0·3020 Grm. Substanz gaben 0·6063 Grm. Kohlensäure und 0·0837 Grm. Wasser.

II. 0·2043 Grm. Substanz gaben 0·4095 Grm. Kohlensäure und 0·0604 Grm. Wasser.

III. 0·3219 Grm. Substanz gaben 25·4 CC. Stickstoff bei 22° C. und 738·2 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	$C_{15}H_{10}N_2O_7$
C.....	54·75	54·66	—	54·54
H.....	3·08	3·28	—	3·03
N.....	—	—	8·67	8·48.

Diese aus Kyklothraustinsäure entstehende Säure wollen wir Pyridanthrilsäure nennen. Sie liefert bei der Destillation ihres Kalksalzes ein gelb gefärbtes, basisches Öl, welches einen an Anilin erinnernden Geruch besitzt.

Die Säure ist charakterisirt durch ihr Verhalten bei der weiteren Oxydation. Es entsteht aus ihr Isocinchomeronsäure und Anthranilsäure, wenn sie in alkalischer, verdünnter Lösung durch lange Zeit der Einwirkung von übermangansaurem Kali ausgesetzt wird. Die Oxydation findet nur äusserst langsam statt, und es bedarf tagelangen Kochens, um den Process zu Ende zu führen. Wir haben unter fortwährender Erneuerung des verdampften Wassers 72 Stunden erhitzen müssen, um 5 Grm. der Säure vollständig zu oxydiren.

Nach beendeter Einwirkung wird die vom Braunstein filtrirte farblose Flüssigkeit concentrirt, sodann mit verdünnter Salpetersäure genau neutralisirt und mit Silbernitrat gefällt. Der Niederschlag wird wiederholt mit siedendem Wasser gewaschen und liefert endlich beim Zerlegen mit salzsäurehältigem siedendem Wasser ein Filtrat, aus welchem sich schon bei mässiger Concentration matte, kreideweisse Krystalle abscheiden. Nach wiederholtem Umkrystallisiren wird die Substanz in weissen, glanzlosen Krystalldrusen erhalten, deren Lösung mit Eisenvitriol eine röthliche Farbenreaction gibt. Die Säure enthält $1^1/_2$ Moleküle Krystallwasser und hat den Schmelzpunkt von 235°. (Isocinchomeronsäure schmilzt bei 236—237°).

Die Analysen lieferten Zahlen, welche mit den für Isocinchomeronsäure gerechneten vollkommen übereinstimmen.

0·2793 Grm. Substanz gaben 0·5169 Grm. Kohlensäure und 0·0763 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_7H_5NO_4$
C......	50·47	50·29
H......	3·03	2·99.

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

0·4587 Grm. Substanz verloren bei 120° 0·0642 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_7H_5NO_4+1^1/_2H_2O$
H_2O......	13·98	13·91

Die Isocinchomeronsäure entsteht auch direct bei der Oxydation der Kyklothraustinsäure, wenn dieselbe gleich anfangs mit einem grossen Überschuss des Oxydationsmittels behandelt und durch mehrere Tage im Sieden erhalten wird.

Die Identität mit Isocinchomeronsäure findet eine Bestätigung in dem Umstande, dass aus unserer Säure beim Erhitzen mit Eisessig auf 220° (im geschlossenen Rohr) Nicotinsäure entsteht. Die Nicotinsäure wurde in der mehrfach beschriebenen Weise gereinigt, hatte den Schmelzpunkt 228° und gab bei der Analyse die folgenden Werthe:

0·2346 Grm. Substanz gaben 0·5032 Grm. Kohlensäure und 0·0826 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_6H_5NO_2$
C......	58·40	58·53
H......	3·91	4·06

Endlich haben wir noch eine kleine Quantität der Säure in das saure Ammonsalz umgewandelt und gefunden, dass das Product bei 251° C.[1] schmilzt. Herr Dr. Březina war so gütig, die Krystalle einer vergleichenden Untersuchung zu unterziehen und theilt uns hierüber Folgendes mit:

Die äusserst schlecht ausgebildeten Krystalle lassen eine sichere Identificirung nicht zu. Die unten angeführten Winkel,

---

[1] Weidel u. Herzig, Monatshefte für Chemie VI, pag. 936.

denen die am isocinchomeronsauren Ammon seinerzeit gefundenen beigesetzt sind, machen es jedoch wahrscheinlich, dass die beiden Verbindungen identisch sind.

Winkel	Alt (berechnet)	Neu gemessen
a:b	84°46	86°52
a m	28 51	27 17
a d	57 22	61 25
b d	87 2	87 58

Das Filtrat vom isocinchomeronsauren Silber gab nach dem Eindampfen und dem Ausfällen des Silbers mit Chlornatrium ein farbloses Filtrat, welches, mit Schwefelsäure schwach angesäuert, mit Äther geschüttelt, an diesen eine Substanz abgab, die nach dem Reinigen den Schmelzpunkt von 145° hatte und als Anthranilsäure erkannt wurde.

Aufarbeitung und Reinigung von *C*.

Die mit C bezeichnete krystallinische Masse ist der Hauptsache nach die α-Oxyisocinchomeronsäure, welche ihrer Schwerlöslichkeit halber beim Concentriren aus der essigsauren Lösung ausfällt. Diese Ausscheidung hat das Ansehen eines braunrothen, sandigen Pulvers und wird zunächst aus grossen Quantitäten siedenden Wassers umkrystallisirt, um eine kleine Menge einer humusartigen, unlöslichen Substanz zu entfernen. Diese Lösung liefert die Säure nach dem Abdampfen und Krystallisiren in wesentlich reinerer Form. Um die Substanz vollständig zu reinigen, ist es nothwendig, sie aus verdünnter Salzsäure, in welcher sie etwas leichter löslich ist, öfters (5—6 mal) umzukrystallisiren; beim letzten Umkrystallisiren ist es zweckmässig, eine Entfärbung mit ganz kleinen Quantitäten Thierkohle vorzunehmen. Die α-Oxyisocinchomeronsäure krystallisirt aus wässerigen Lösungen oder aus der Lösung in verdünnter Salzsäure

bei längerem Stehen in kleinen, harten, glasglänzenden Krystallkörnern aus, welche nahezu würfelförmig sind und dem rhombischen System angehören dürften.

Eine wässerige Lösung der Säure liefert mit einer Lösung von salpetersaurem Silber oder Chlorbaryum einen deutlich krystallinischen Niederschlag. Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine charakteristische Farbenreaction, durch Eisenvitriollösung hingegen wird eine intensiv lichtgelbe Färbung hervorgerufen. Beim Erhitzen färbt sich die Säure dunkel, schmilzt und zersetzt sich, und zwar tritt die Braunfärbung bei 280° ein, der Schmelzpunkt wurde bei 287° bis 289° gefunden. Die Säure enthält kein Krystallwasser und ist in kaltem Wasser, Äther und Alkohol nahezu unlöslich. Die Analyse der bei 105° getrockneten Substanz ergab Werthe, welche mit jenen, die sich für eine Oxypyridindicarbonsäure berechnen, vollkommen übereinstimmen.

I. 0·3035 Grm. Substanz gaben 0·5142 Grm. Kohlensäure und 0·0791 Grm. Wasser.

II. 0·2871 Grm. Substanz gaben 0·4841 Grm. Kohlensäure und 0·0748 Grm. Wasser.

III. 0·3202 Grm. Substanz gaben 22·1 CC. Stickstoff bei 17·6° C. und 739·3 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	$C_7H_5NO_5$
C......	46·20	46·00	—	45·90
H......	2·89	2·89	—	2·73
N......	—	—	7·72	7·65.

Es sind bereits zwei Säuren beschrieben worden, welche die angegebene Zusammensetzung haben, und daher als Oxypyridindicarbonsäure zu betrachten sind; und zwar die Ammonchelidonsäure[1] und die α-Oxychinolinsäure von Königs und Körner.[2] Mit diesen beiden Säuren kann die von uns aus dem Dichinolyl erhaltene Säure nicht identisch sein; wie dies die folgende Zusammenstellung zeigt:

Litzenmayer, Inaug. Diss. Erlangen 1878, Lieben u. Haitinger, Monatsh. VI, p. 286.

[2] Berl. Ber. XVI, p. 2158.

	Ammon-chelidonsäure	α-Oxychinolinsäure	α-Oxyisocin-chomeronsäure
Schmelzpunkt	—	färbt sich beim Erhitzen im Capillarrohr schwarz ohne zu schmelzen	färbt sich beim Erhitzen auf 280° braun und schmilzt unter Aufschäumen bei 287—289°
Verhalten gegen Eisenchlorid	wird rothgelb	wässerige Lösung wird lichtroth gefärbt	gibt keine Farbenreaction
Verhalten gegen Eisenvitriol	gibt eine gelbe Färbung	gibt keine Farbenreaction	färbt intensiv gelb

Weiters unterscheidet sich unsere Säure von der α-Oxychinolinsäure durch das Verhalten gegen Baryum- und Silberlösungen. Während eine wässerige Lösung der α-Oxychinolinsäure bei Zugabe von Silbernitrat oder Chlorbaryum ein saures Silbersalz, beziehungsweise ein saures Baryumsalz ausscheidet, liefert unsere Säure bei analoger Behandlungsweise schön krystallisirte neutrale Salze; wir haben sowohl das Silber-, als das Baryumsalz hergestellt und haben durch die Untersuchung die Formel verificiren können.

Silbersalz. Dasselbe scheidet sich beim längeren Stehen einer mit Silbernitrat versetzten verdünnten wässerigen Lösung der α-Oxyisocinchomeronsäure in schwach glänzenden, farblosen Krystallnadeln ab, die vollkommen lichtbeständig, krystallwasserfrei und einmal auskrystallisirt selbst in siedendem Wasser kaum mehr löslich sind. Eine Silberbestimmung in dem bei 100° getrockneten Salze gab:

0·3288 Grm. Substanz gaben 0·1778 Grm. Silber.

In 100 Theilen:

		$C_7H_3Ag_2NO_5$
Ag......	54·07	54·40.

Barytsalz. Diese Verbindung scheidet sich aus einer mit Chlorbaryum versetzten Lösung der α-Oxyisocinchomeronsäure

in feinen, seidenglänzenden, dünnen Nadeln ab, die kaum in Wasser löslich sind. Die Baryumbestimmung des bei 180° getrockneten Salzes ergab:

0·2746 Grm. Substanz gaben 0·1979 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

		$C_7H_3BaNO_5$
Ba......	42·37	43·08.

Unsere α-Oxyisocinchomeronsäure ist aber auch von den beiden anderen bekannten Oxypyridindicarbonsäuren durch ihr Verhalten bei höherer Temperatur unterschieden.

Die Ammonchelidonsäure liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 195° neben Kohlensäure das γ-Oxypyridin; die α-Oxychinolinsäure liefert unter denselben Umständen die Oxynicotinsäure, aus welcher das α-Oxypyridin entsteht; unsere Säure verändert sich beim Erhitzen mit Wasser auf 195° gar nicht und verträgt auch ein Erhitzen bis auf 250° ohne Zersetzung zu erleiden. Sie wird auch nicht verändert, wenn das Erhitzen statt mit Wasser mit Eisessig auf 195° vorgenommen wird. Sie spaltet sich aber im Sinne der Gleichung:

$$C_7H_5NO_5 = CO_2 + C_6H_5NO_3$$

wenn sie mit Eisessig, dem circa 2% Essigsäureanhydrid zugesetzt wurden, im geschlossenen Rohre auf 210°[1] während 3—4 Stunden erhitzt wird. Nach dem Erhitzen ist die Röhre erfüllt mit einer Ausscheidung von schön glänzenden, schwach gelblich gefärbten Krystallnadeln, die von einer gelblichbraunen Lauge durchtränkt sind. Beim Öffnen der Röhre entweicht etwas Kohlensäure. Das Zersetzungsproduct, welches wohl als α-Oxynicotinsäure zu betrachten ist, kann ausserordentlich leicht rein erhalten werden, wenn das Reactionsproduct in einem Schälchen zum Trocknen eingedampft wird, der Rückstand in Wasser gelöst, mit etwas Thierkohle entfärbt und dann langsam verdunsten gelassen wird.

---

[1] Das genaue Einhalten dieser Temperatur ist unbedingt nothwendig, da eine Zersetzung der Säure nur wenige Grade unter derselben nicht erfolgt, wenige Grade aber über dieser Temperatur totale Zersetzung (Schwarzfärbung) eintritt.

Es krystallisirt aus dieser Lösung eine vollkommen weisse Masse, welche ein Aggregat von äusserst feinen, lebhaft glänzenden Nadeln darstellt. Häufig erreichen die Krystalle eine Länge von mehreren Centimetern. Die α-Oxynicotinsäure ist in kaltem Wasser sehr schwer, leichter im heissen löslich; die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht verändert, Eisenvitriol färbt die Lösung schwach gelblich, Silbernitrat ruft nach einiger Zeit die Ausscheidung eines krystallinischen Silbersalzes hervor. Die Substanz enthält kein Krystallwasser; beim Erhitzen schmilzt sie, ohne Zersetzung zu erleiden. Der Schmelzpunkt wurde bei 256° (uncorr.) gefunden. Über diese Temperatur erhitzt, tritt Zersetzung ein. Die Analyse der bei 105° getrockneten Substanz ergab die mit der Formel $C_6H_5NO_3$ übereinstimmenden Zahlen:

I. 0·2695 Grm. Substanz gaben 0·5125 Grm. Kohlensäure und 0·0895 Grm. Wasser.

II. 0·2157 Grm. Substanz gabeu 20·7 CC. Stickstoff bei 26·5° C. und 746·6 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_6H_5NO_3$
C......	51·86	—	51·79
H	3·68	—	3·59
N	—	10·42	10·07.

Die gegebene Formel wurde durch die Untersuchung eines Silbersalzes controlirt. Dasselbe wird erhalten, indem eine verdünnte kalte, mit Ammoniak genau neutralisirte Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber versetzt und längere Zeit sich selbst überlassen wird. Es scheiden sich dann aus der Flüssigkeit weisse, feine, seidenartig glänzende Krystallnadeln ab, die vollständig lichtbeständig sind. Die Silberverbindung enthält kein Krystallwasser. Die bei 110° getrocknete Substanz gab:

0·2310 Grm. Substanz gaben 0·1009 Grm. Silber.

In 100 Theilen:

		$C_6H_4AgNO_3$
Ag......	43·68	43·90.

Unsere Oxypyridincarbonsäure ist mit den Producten gleicher Zusammensetzung, welche bis nun beschrieben sind, nicht identisch.

Von den zehn theoretisch möglichen Oxypyridinmonocarbonsäuren sind zur Zeit vier beschrieben, und zwar: die von der Picolinsäure derivirenden

α-Oxypicolinsäure von Ost[1]
β-Oxypicolinsäure von Ost[2]
γ-Oxypicolinsäure von Bellmann[3]

ferner die von der Nicotinsäure derivirende

Oxynicotinsäure von Geigy.[4]

Die zwischen den aufgezählten Säuren und unserer Säure obwaltenden Differenzen möge die folgende Tabelle zum Ausdruck bringen.

	α-Oxypicolinsäure	β-Oxypicolinsäure	γ-Oxypicolinsäure	α Nicotinsäure	neue Säure
Schmelzpunkt	217°	250°	258°	302°	256°
Krystallwassergehalt	1 Mol.	1 Mol.	1 Mol.	frei	frei
Verhalten gegen Eisenchlorid	gelbe Färbung	gelbrothe Färbung schwächer als die α-Säure	gelbe Färbung	keine Färbung	keine Färbung

Bevor wir zur Aufstellung einer rationellen Formel schreiten, wollen wir den Zerfall beschreiben, welchen unsere Oxysäure erleidet, wenn sie über ihren Schmelzpunkt erhitzt wird.

Bildung von α-Oxypyridin.

Wird die Säure in einem kleinen Retörtchen vorsichtig und ganz allmälig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so färbt sich die

[1] Journ. f. pr. Chem. 27, 289.
[2] Journ. f. pr. Chem. 27, 291 und 29. 64.
[3] Journ. f. pr. Chem. 29, 7.
[4] Berl. Ber. 1885.

anfangs zu einer farblosen Flüssigkeit geschmolzene Säure schwach gelblich, es tritt lebhaftes Aufschäumen ein und schliesslich destillirt (bei weiterem sehr vorsichtigem Erhitzen) ein farbloses dickliches Öl, welches schon im Retortenhalse krystallinisch erstarrt. Nur eine minime Menge der Säure wird hiebei unter Kohlenstoffabscheidung zersetzt.

Das krystallinische Reactionsproduct ist leicht löslich in Wasser, Benzol, Äther etc. und ist am leichtesten rein zu erhalten, wenn man das Product in Benzol auflöst, die Lösung durch Schütteln mit Thierkohle entfärbt und die etwas concentrirte Lösung in Benzol, wie Geigy angibt, mit Petroleumäther versetzt. Nach wenigen Minuten scheiden sich aus der Flüssigkeit prächtig glänzende, farblose Nadeln ab, die nach dem Trocknen den Schmelzpunkt von 107° hatten und in allen Eigenschaften Übereinstimmung mit dem α-Oxypyridin von Geigy zeigten. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

0·2633 Grm. Substanz gaben 0·5746 Grm. Kohlensäure und 0·1266 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		C_5H_5NO
C	62·97	63·15
H	5·34	5·26.

Die Identität des α-Oxypyridins mit dem aus unserer Säure gewonnenen Producte wird auch bestätigt durch das Verhalten desselben gegen Bromwasser. Das α-Oxypyridin liefert nach Geigy ein Bibromproduct, welches bei 206—207° schmilzt.

Wir haben nach der Angabe Geigy's das Bibromproduct aus unserer Substanz hergestellt und gefunden, dass sich dasselbe bei 195° braun färbt und bei 205° schmilzt.

Das α-Oxypyridin erhält man auch bei der trockenen Destillation des Silbersalzes der α-Isocinchomeronsäure, nur ist die Ausbeute wesentlich geringer.

Durch die beschriebenen Reactionen ist der sichere Nachweis erbracht, dass unsere Oxypyridinmonocarbonsäure, beziehungsweise die Oxyisocinchomeronsäure die Hydroxylgruppe in der α-Stellung enthält.

Weiters hat sich durch die Untersuchungen von Hantsch und Anderen gezeigt, dass aus allen Pyridindicarbonsäuren, welche eine der beiden Carboxylgruppen in der α-Stellung haben, beim Erhitzen der Säure für sich oder mit Eisessig die Abspaltung der in der α-Stellung befindlichen Carboxylgruppe stattfindet. Wir glauben daher berechtigt zu sein, anzunehmen, dass unsere Oxypyridinmonocarbonsäure die Carboxylgruppe in der Meta (β)-Stellung enthält. Die Oxynicotinsäure Geigy's entsteht aus der Oxychinolinsäure, welche ebenfalls die Hydroxylgruppe in der α-Stellung besitzt, so dass die Säure Geigy's als α'-Oxynicotinsäure, unsere Säure aber als α-Oxynicotinsäure zu bezeichnen wäre. Die folgenden Formeln erläutern die aufgestellten Behauptungen:

Oxychinolinsäure — α'-Oxynicotinsäure — α-Oxypyridin

α-Oxyisocinchomeronsäure — α-Oxynicotinsäure — α-Oxypyridin

Aufarbeitung und Reinigung von *D* und *E*.

Die mit *D* und *E* bezeichneten Partien werden zweckmässigerweise vereinigt und zunächst in verdünnter Salzsäure gelöst. Aus dieser Lösung krystallisirt nach dem Concentriren eine Substanz in schönen, schwach gelblich gefärbten Krystallen aus, die von der dunkel gefärbten Mutterlauge durch Absaugen getrennt werden. Aus dieser Lauge kann noch etwas von dieser Ausscheidung gewonnen werden; schliesslich trocknet dieselbe zu einer braunen, nicht mehr krystallisirenden, schmierigen Masse ein, welche umsoweniger einer eingehenden Untersuchung unter-

zogen wurde, als ihre Menge im Vergleiche zu den übrigen Producten eine sehr geringe war. Die gewonnenen Krystalle werden in einer grösseren Quantität Wasser gelöst und neuerdings mit Äther wiederholt ausgeschüttelt; der Äther hinterlässt nach dem Abdestilliren eine schwach gelblich gefärbte Krystallmasse, welche leicht als ein Gemisch zweier Substanzen erkannt wird, wovon die eine in Äther leicht, die andere wesentlich schwerer löslich ist. Die leichter lösliche Substanz ist, wie wir gleich bemerken wollen, Anthranilsäure, die schwerer lösliche ist Chinaldinsäure. Die späteren Ausschüttelungen enthalten desshalb grössere Mengen von Chinaldinsäure als die ersteren.

Die rückbleibende wässerige Lösung wird nach dem Ausschütteln mit Äther wieder eingedampft, und nachdem die frei gewordene Salzsäure verflüchtigt ist, wird der Rückstand neuerdings in Wasser gelöst und wieder mit Äther ausgeschüttelt; so erhält man wieder eine gewisse Menge ziemlich reiner Chinaldinsäure (die Salzsäureverbindung der Chinaldinsäure wird nämlich durch Wasser theilweise zersetzt). Die verschiedenen Krystallisationen aus den ätherischen Ausschüttelungen werden nun am besten aus siedendem Benzol umkrystallisirt, weil die Löslichkeitsdifferenz der Chinaldinsäure und Anthranilsäure aus diesem Lösungsmittel eine grössere ist.

Die Chinaldinsäure ist in heissem Benzol ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus demselben in wasserfreien Krystallen. Wir haben die Thatsache nirgends angegeben gefunden. Prof. Skraup hatte die Liebenswürdigkeit gehabt, uns eine kleine Quantität von Chinaldinsäure zu überlassen, die aus Chinaldin hergestellt war und an diesem Präparate konnten wir constatiren, dass sich Chinaldinsäure in heissem Benzol leicht auflöst.

Aus der Lösung der Rohkrystallisation in Benzol kann eine Krystallfraction gewonnen werden, welche reicher an Chinaldinsäure ist und welche durch systematisches Umkrystallisiren (schliesslich Entfärbung) reine Chinaldinsäure liefert.

Dieses so gereinigte Präparat besass einen Schmelzpunkt von 155°, gab alle die Reactionen, die für Chinaldinsäure angegeben sind[1] und unterschied sich nur durch den Mangel des

[1] Müller und Döbner.

Krystallwassers. Als eine Probe aber aus Wasser umkrystallisirt wurde, erhielten wir auch ein Product mit 2 Molekülen Wasser.

Die Substanz lieferte bei der Analyse Zahlen, welche mit den für Chinaldinsäure gerechneten vollkommen übereinstimmen.

I. 0·2909 Grm. Substanz gaben 0·7408 Grm. Kohlensäure und 0·1089 Grm. Wasser.

II. 0·3017 Grm. Substanz gaben 21 CC. Stickstoff bei 14·8° C. und 749·8 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_7NO_2$
C......	69·45	—	69·36
H......	4·15	—	4·04
N......	—	8·24	8·09.

Die aus Wasser umkrystallisirte Säure gab bei der Trockenbestimmung:

0·5079 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0867 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_{10}H_7NO_2+2H_2O$
H_2O......	17·07	17·22.

Für die Identität dieses Oxydationsproductes mit Chinaldinsäure spricht auch das

Platindoppelsalz, welches wir aus unserer Säure hergestellt haben, und welches ebenfalls mit der Beschreibung, die Döbner und Müller von dieser Verbindung gegeben haben, übereinstimmt.

Dieses Doppelsalz wurde in der gewöhnlichen Weise durch Zusammenmischen der salzsauren Lösung der Chinaldinsäure mit Platinchlorid hergestellt. Es scheiden sich aus der Flüssigkeit beim ruhigen Stehen schöne morgenrothe Krystalle aus, die aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure in prächtigen, triklinen Tafeln wieder erhalten werden.

Wir haben auf gleiche Weise aus der Chinaldinsäure, die uns von Herrn Prof. Skraup zur Verfügung gestellt war, ein Platindoppelsalz dargestellt. Diese, sowie die aus unserer Säure hergestellte Verbindung hat Herr Dr. Březina gütigst einer kry-

stallographischen Untersuchung unterzogen, über welche er folgende Mittheilung macht:

I. Das Chloroplatinat der Chinaldinsäure (aus Chinaldin dargestellt) ergab:

Krystallsystem: Triklin

Elemente: $a:b:c = 0\cdot8999:1:1\cdot3265$

$\xi = 86°30^{m}$, $\eta = 85°10'$, $\xi = 96°39'$

Formen $a(100)$, $b(010)$, $m(1\bar{1}0)$, $p(111)$, $q(\bar{1}11)$, $s(1\bar{1}1)$

Winkel:

		Rechnung	Messung
a b	(100) (010)	83° 3'	83° 3'
a p	(100) (111)	46 0	45 55
p q	(111) ($\bar{1}$11)	90 27	90 22
a s	(100) (1$\bar{1}$1)	54 11	54 3
b p	(010) (111)	49 52	49 47
p s	(111) (1$\bar{1}$1)	75 47	75 42

II. Das Chloroplatinat der Säure aus Py_{α}—Py_{α}-Dichinolyl gab Resultate, welche die Identität der beiden Substanzen beweisen:

Winkel	Rechnung	Messung
a p	46° 0'	45°59'
p q	90 27	90 43
a s	54 11	53 4
p s	75 47	74 51

Durch diese Mittheilung ist die Identität unseres, aus dem Dichinolyl gewonnenen Productes mit Chinaldinsäure ausser Frage gestellt. Die Analyse des Platindoppelsalzes lieferte die mit der Theorie in Einklang stehenden Werthe:

I. 0·3715 Grm. Substanz gaben 0·0953 Grm. Platin.
II. 0·3114 Grm. Substanz gaben 0·3564 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	$2(C_{10}H_7NO_2+HCl)+PtCl_4$
Pt	25·65	—	25·73
Cl	—	28·31	28·19.

Die lufttrockene Substanz enthält 2 Moleküle Krystallwasser, welche bei 105° vollkommen entweichen.

0·3898 Grm. Substanz verloren bei 105° 0·0183 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$2(C_{10}H_7NO_2+HCl)+PtCl_4+2H_2O$
H_2O	4·69	4·54.

Die vorhin erwähnte, in Benzol leicht lösliche Substanz ist Anthranilsäure, deren Gewinnung und Trennung von der sie begleitenden Chinaldinsäure in folgender Art gelingt. Die Lösung dieser, etwas chinaldinsäurehältigen Substanz in Benzol wurde mit kleinen Mengen Petroleumäther versetzt. Dadurch fällt der letzte Rest der Chinaldinsäure und eine kleine Menge einer gelblichen, harzigen Substanz aus. Nach Verjagen des Benzols und Petroleumäthers hinterbleibt die Anthranilsäure wesentlich reiner. Wir haben sie dann noch aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und erhielten beim Auskrystallisiren der concentrirten Lösung (die Lösung zeigte die für Anthranilsäure charakteristische blaue Fluorescenz) feine, weisse Krystallnadeln, die nach dem Trocknen den Schmelzpunkt von 142° besassen und alle Reactionen der Anthranilsäure gaben. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab ebenfalls die für diese Säure geforderten Procentgehalte.

I. 0·3011 Grm. Substanz gaben 0·6804 Grm. Kohlensäure und 0·1431 Grm. Wasser.

II. 0·2554 Grm. Substanz gaben 23·6 CC. Stickstoff bei 21·4° C. und 750·5 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_7H_7NO_2$
C......	61·29	—	61·31
H	5·28	—	5·11
N	—	10·36	10·22.

Zum Überfluss haben wir noch einen kleinen Theil unserer Säure mit salpetriger Säure behandelt und hiebei Salicylsäure erhalten, deren Bildung wir durch die charakteristische Eisenreaction nachgewiesen haben.

Was die Ausbeute an den aufgezählten Oxydationsproducten anbelangt, so ist dieselbe als eine günstige zu bezeichnen, umsomehr, da die complicirten Darstellungs-, Trennungs- und Reinigungsmethoden die Menge wesentlich schmälern. Wir erhielten aus 70 Grm. Dichinolyl:

15 Grm. α-Oxyisocinchomeronsäure,
11 Grm. Kyklothraustinsäure,
8 Grm. Chinaldinsäure und
7 Grm. Anthranilsäure.

Obzwar nach den gegebenen Zahlen die Ausbeute an Chinaldinsäure gering erscheint, so glauben wir doch behaupten zu dürfen, dass bei der Oxydation des (*Pyα—Pyα*)-Dichinolyls diese Säure als Hauptproduct gebildet wird und die gefundene Menge ist nur desshalb so klein, weil die Darstellung und Reinigung mit grossen Verlusten verbunden ist. Überdies hat die Chinaldinsäure auch die Eigenschaft, namentlich in nicht völlig reinem Zustande sich zu verändern.

Die Entstehung dieser aufgezählten Oxydationsproducte lässt sich wohl nur erklären, wenn man unserem Dichinolyl die *αPy—αPy*-Stellung zuschreibt, denn nur aus einem solchen Producte kann die Kyklothraustinsäure entstehen, welche bei weiterer Oxydation in alkalischer Lösung die Isocinchomeronsäure (α′β-Pyridindicarbonsäure) neben Anthranilsäure liefert. Weiters findet auch die Bildung der Chinaldinsäure und der α-Oxyisocinchomeronsäure (des Oxydationsproductes der Kyklothraustinsäure in saurer Lösung) durch diese Annahme ihre Erklärung. Die obwaltenden Verhältnisse werden durch die nachstehenden Formeln am besten veranschaulicht.

Py$_\alpha$—Py$_\alpha$-Dichinolyl

Kyklothraustinsäure

Pyridanthrylsäure

Bei weiterer Oxydation können aus den beiden Säuren die folgenden Verbindungen hervorgehen:

Chinaldinsäure

Anthranilsäure

Isocinchomeronsäure

Wir haben die Oxydation des Dichinolyls auch in alkalischer Lösung ausgeführt und gefunden, dass hiebei Isocinchomeronsäure, Anthranilsäure und die Säure $C_{15}H_{10}N_2O_7$ gebildet wird und zwar entsteht die Isocinchomeronsäure und Anthranilsäure in überwiegender Menge. Kyklothraustinsäure und Chinaldinsäure entstehen hiebei nicht.

Die Oxydation wurde in der folgenden Weise vorgenommen:

Gefälltes Dichinolyl wurde in Wasser vertheilt und mit übermangansaurem Kali anhaltend gekocht. Die Einwirkung findet ausserordentlich langsam statt, und es ist zweckmässig, die Oxydation öfters zu unterbrechen (sobald vollständige Entfärbung des übermangansauren Kalis eingetreten ist), vom ausgeschiedenen Braunstein zu filtriren, den Niederschlag wieder in Wasser zu suspendiren und weiter zu oxydiren, das Filtrat hingegen aufzuarbeiten. Auf diese Art wird die Bildung von Oxalsäure, die offenbar aus der Anthranilsäure erfolgt, vermieden. Um alles Dichinolyl, welches in dem Braunstein enthalten ist, zu oxydiren, braucht es ein 5—6 tägiges Kochen mit grossen Mengen Kaliumpermanganat.

Die Gewinnung der Oxydationsproducte wurde conform der Gewinnung, welche bei der Oxydation der Kyklothraustinsäure beschrieben ist, durchgeführt.

Fasst man die Resultate der vorstehenden Untersuchung zusammen, so ergibt sich:

1. Das Dichinolyl, welches durch die Einwirkung von Natrium auf Chinolin gebildet wird, liefert bei der Oxydation: $C_{17}H_{12}N_2O_3$ Kyklothraustinsäure, $C_{10}H_7NO_2$ Chinaldinsäure, $C_7H_5NO_5$ α-Oxyisocinchomeronsäure und $C_7H_7NO_2$ Anthranilsäure.

2. Aus der Kyklothraustinsäure entsteht bei weiterer Oxydation eine Säure von der Zusammensetzung $C_{15}H_{10}N_2O_7$, aus welcher Isocinchomeronsäure ($\alpha'\beta$-Pyridindicarbonsäure) und Anthranilsäure entsteht.

3. Die Oxyisocinchomeronsäure liefert beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt eine als α-Oxynicotinsäure zu betrachtende

Säure ($C_6H_5NO_3$), welche bei der Destillation in Kohlensäure und in das α-Oxypyridin (C_5H_5NO) zerfällt.

4. Die Entstehung der aufgezählten Oxydationsproducte, welche sämmtlich als in der α-Stellung substituirte Chinolin-, beziehungsweise Pyridinderivate zu betrachten sind, beweisen, dass die beiden, das Dichinolyl constituirenden Chinolylreste im Pyridinring in der α-Stellung verbunden sind und daher dem α-Dichinolin die Formel Py_α-Py_α-Dichinolyl zugesprochen werden muss.

Zur Kenntniss einiger Dichinolylverbindungen.

Von Dr. **H. Weidel** und **M. Gläser.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1886.)

Die Oxydation des (*αPy—αPy*) Dichinolyls hatte trotz der mannigfachen Variationen der Reactionsbedingungen ein positives Resultat nicht ergeben, und bevor es gelang, charakteristische Oxydationsproducte zu erhalten (vergleiche die vorstehende Abhandlung), hofften wir durch die Oxydation der phenolartigen, von der Dichinolyldisulfosäure derivirenden Körper zu Substanzen zu gelangen, welche einen Rückschluss auf die Constitution des Dichinolyls gestatten.

Diese Oxydichinolyle haben sich indess minder für diesen Zweck geeignet, es sind aber Verbindungen, die nicht ganz ohne Interesse sein dürften, und deshalb sollen die Erfahrungen und die Resultate, welche wir bei der Herstellung der Sulfosäuren und der Oxyproducte gesammelt haben, den Gegenstand der folgenden Mittheilung bilden.

Wie der Eine[1] von uns gefunden hat, entsteht durch die Einwirkung eines Gemisches von Vitriolöl und Schwefelsäureanhydrid auf das (*αPy—αPy*) Dichinolyl eine Disulfosäure. Bei der Widerholung der damals beschriebenen Versuche mit grösseren Quantitäten von Dichinolyl hat es sich gezeigt, dass die Reaction nicht so einfach verläuft, wie seinerzeit angegeben wurde, sondern dass hiebei drei Sulfosäuren entstehen, und zwar wird, je nachdem das Mengenverhältnis zwischen Vitriolöl und Schwefelsäureanhydrid verändert wird, bald die eine, bald die andere als Hauptproduct gebildet.

Es entstehen, wie wir gleich vorausschicken wollen, zwei Disulfosäuren und eine Monosulfosäure des Dichinolyls, welche durch die differente Löslichkeit der Ammon- und Bleisalze in

---

[1] Monatshefte f. Chem. II. 499.

Wasser und verdünntem Alkohol getrennt werden können. Es war bei weitem der schwierigste Theil der vorliegenden Untersuchung die Trennungs- und Darstellungsmethoden festzustellen.

Bei Einwirkung eines Gemisches von 20 Theilen Vitriolöl und einem Theil Schwefelsäureanhydrid auf das Dichinolyl wird als Hauptproduct die Monosulfosäure gebildet. Als Nebenproducte entstehen kleine Quantitäten der beiden Disulfosäuren. Die Darstellung wird am zweckmässigsten in einer Retorte, welche in ein Ölbad eingesenkt ist, vorgenommen. Die Temperatur des Retorteninhaltes soll 180°—190° nicht übersteigen. Das Erhitzen muss so lange andauern, bis eine herausgenommene Probe mit Wasser eine reichliche Ausscheidung gibt, welche in Ammoniak beim Erwärmen vollkommen löslich ist. In der Regel ist dieses Stadium bei Anwendung von 100 Grm. Dichinolyl und 350 Grm. des Säuregemisches in 18—20 Stunden erreicht.

Wird zum Sulfuriren ein Gemisch von 4 Theilen Vitriolöl und 1 Theil Schwefelsäureanhydrid verwendet, sonst aber die gleichen Bedingungen eingehalten, so bildet sich als Hauptproduct die α-Disulfosäure, hingegen nur geringe Mengen der zweiten (β-Disulfosäure) und kleine Quantitäten der Monosulfosäure.

Die β-Säure wird in umso grösserer Menge erhalten, je reicher das zum Sulfuriren verwendete Säuregemisch an Schwefeltrioxyd wird. Zur Darstellung derselben haben wir eine Mischung von gleichen Theilen Vitriolöl und Anhydrid in Anwendung gebracht, mussten aber das Erhitzen auf die angegebene Temperatur in geschlossenen Röhren vornehmen. Die Aufarbeitung der Reactionsproducte, die unter den geschilderten Verhältnissen entstanden waren, war im Wesentlichen gleich und wurde auf folgende Art vorgenommen.

Nach beendeter Einwirkung der Schwefelsäure wird die zähflüssige, bräunlichgelb gefärbte Masse in eine grössere Menge (mehrere Liter) Wasser einfliessen gelassen. Dadurch scheidet sich eine undeutlich krystallinische Substanz (*A*) aus, die die Flüssigkeit breiig erstarren macht. Nach vier- bis fünfstündigem Stehen wird diese Ausscheidung von der sehr saueren, bräunlich gefärbten Lauge (*B*) durch Absaugen mittelst der Pumpe getrennt.

Aufarbeitung von *A*.

Die Ausscheidung *A* ist selbst in siedendem Wasser kaum löslich, namentlich dann, wenn die anhaftende Schwefelsäure durch Waschen vollständig entfernt war. Sie wird daher in verdünntem Ammoniak gelöst und die Lösung so lange mit Barytwasser in der Siedhitze versetzt, bis die noch vorhandene Schwefelsäure vollkommen ausgefällt ist. Nun wird in die stark alkalische, von schwefelsauerem Baryt befreite Lösung Kohlensäure eingeleitet, um den Überschuss des zugesetzten Barytes zu entfernen. Die hellgefärbte Flüssigkeit wird nach dem Filtriren so lange concentrirt, bis das Ammoniak verflüchtigt ist, hierauf mit heissem Wasser verdünnt und dann mit Bleizucker in der Siedhitze gefällt. Durch Hinzugabe dieses Reagens wird ein weisser Niederschlag (*C*) erzeugt, der ziemlich schwer löslich ist und von der Lösung durch Filtration und Waschen getrennt werden kann. Nach dem Erkalten wird die fast farblose Flüssigkeit mit Bleiessig bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt; hiedurch wird ein voluminöser Niederschlag (*D*) hervorgerufen. Das Filtrat von diesem liefert nun bei Hinzugabe von verdünntem Ammoniak eine Ausscheidung (*E*).

Durch diese einmalige Fällung wird indess keine vollständige Trennung bewerkstelligt. Deshalb ist es nöthig, jede dieser Bleifällungen nach dem Filtriren und Auswaschen in Wasser zu vertheilen, mit kohlensauerem Ammon zu zersetzen und das vom kohlensaueren Blei getrennte Ammonsalz nach dem Verjagen des überschüssigen Ammons neuerdings der Behandlung mit Bleizucker, Bleiessig und Ammoniak zu unterwerfen. Diese Operationen müssen wenn nöthig ein drittes, eventuell ein viertes Mal wiederholt werden.

Endlich werden die nun reinen Bleifällungen *C* und *D* durch die Zersetzung mit kohlensaurem Ammon in die Ammonsalze verwandelt. Die Fällung *E* wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Man erhält so aus *C* das Ammonsalz der α-Monosulfosäure des (αPy—αPy) Dichinolyls, aus *D* das Ammonsalz der β-Monosulfosäure und aus *E* die β Disulfosäure des (αPy—αPy) Dichinolyls. Bevor wir die so gewonnenen Verbindungen beschreiben, müssen wir noch die Methode angeben, nach welcher wir die

Aufarbeitung von *B*

vorgenommen haben. Die Lauge *B* enthält neben einer sehr grossen Quantität freier Schwefelsäure geringe Mengen der Monosulfosäure und der α-Disulfosäure, hingegen die Hauptmasse der β-Disulfosäure. Die Flüssigkeit wird zunächst mit einer sehr grossen Menge Wasser verdünnt, hierauf zum Sieden erhitzt und mit Barytwasser so lange versetzt, bis die Hauptmenge der Schwefelsäure ausgefällt ist. Die vom schwefelsaueren Baryt befreite Lösung wird mit Ammoniak neutralisirt und dann in gleicher Weise, wie früher angegeben, mit Barytwasser bis zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure behandelt, hierauf der Behandlung mit Kohlensäure unterworfen. Die schliesslich resultirenden Ammonsalze werden dann endlich durch die Behandlung mit Bleizucker, Bleiessig und Ammoniak in die Partien *C*, *D* und *E* zerlegt, welche zweckmässigerweise mit den entsprechenden aus *A* gewonnenen Fällungen vereint und gemeinschaftlich mit diesen aufgearbeitet werden.

α (*Pyα*—*Pyα*) Dichinolylmonosulfosäure.

Diese Verbindung stellt eine weisse aus mikroskopischen Nadeln bestehende Masse dar, welche ein mattes Ansehen besitzt, die selbst in siedendem Wasser nahezu unlöslich ist. Dieser Eigenschaft wegen kann sie aus der Lösung des Ammonsalzes (aus der Bleifällung *B* gewonnen) durch Zugabe von verdünnter Salzsäure abgeschieden werden. Die Monosulfosäure ist in concentrirten Säuren, wie Salzsäure, Essigsäure löslich, leicht wird sie nur von heisser englischer Schwefelsäure aufgenommen. Wir haben die freie Säure nicht analysirt, sondern haben ihre Zusammensetzung durch die Untersuchung einiger Salze festgestellt.

Kalisalz.

Dasselbe wurde aus dem Ammonsalz hergestellt, und zwar indem der Lösung desselben soviel einer titrirten reinen Kalilauge zugegeben wurde, als zur Austreibung des Ammoniaks nothwendig war. Die Lösung wurde eingedampft, der Trockenrückstand in 80$^0/_0$igem Alkohol in der Siedehitze gelöst. Beim längeren Stehen dieser Lösung schieden sich feine, weisse, biegsame, lange, schwach glänzende Nadeln des Salzes ab, die

durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt werden konnten. Das Kalisalz ist in Wasser sehr leicht löslich und wird durch Zugabe von concentrirter Kalilauge aus dieser Lösung abgeschieden. Eine wässerige Auflösung des Salzes erzeugt mit Bleizucker, Silbernitrat und Kupfervitriol deutlich krystallinische Niederschläge. Das Kalisalz enthält Krystallwasser, welches schon bei 100°, leicht aber bei 120° entweicht.

Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes ergab folgende Resultate:

I. 0·5868 Grm. Substanz gaben 0·1311 Grm. schwefelsaueres Kali
II. 0·6571 Grm. „ „ 0·4154 Grm. schwefelsaueren Baryt.

In 100 Theilen

	I	II	$C_{18}H_{11}N_2\{SKO_3\}$
K	10·29	—	10·45
S	—	8·68	8·55

Das lufttrockene Salz enthält zwei Moleküle Krystallwasser wie die folgende Bestimmung zeigt:

0·6405 Grm. Substanz verloren bei 120° C, 0·0537 Grm. Wasser

In 100 Theilen

		$C_{18}H_{11}N_2\{SKO_3\}+2H_2O$
H_2O	8·38	8·77

Kupfersalz.

Wird zu einer verdünnten wässerigen Lösung des Kalisalzes eine verdünnte Kupfervitriollösung hinzugegeben, so tritt schon nach kurzer Zeit die Abscheidung eines licht gelblichgrünen Niederschlages ein, welcher aus mikroskopischen Kryställchen besteht. Das Kupfersalz ist fast unlöslich in kaltem Wasser und kann deshalb nach dem Abfiltriren mit Wasser ausgewaschen werden. Es enthält ebenfalls Krystallwasser. Die Analyse der bei 120° getrockneten Verbindung ergab:

I 0·6536 Grm. Substanz gaben 0·0729 Grm. Kupfersulfur
II 0·5734 Grm. „ „ 0·3609 Grm. schwefelsaueren Baryt.

In 100 Theilen

	I	II	$C_{18}H_{11}N_2\{ScuO_3$
Cu	8·90	—	8·65
S	—	8·64	8·72

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

0·6936 Grm. Substanz verloren bei 120° C, 0·0400 Grm. Wasser

In 100 Theilen:

		$C_{18}H_{11}N_2\{ScuO_3+H_2O$
H_2O	5·76	4·67

Die Analysen der beiden Salze beweisen, dass durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Dichinolyl eine Monosulfosäure gebildet wird. Diese Thatsache wird weiters durch den Umstand, dass die SHO_3-Gruppe durch OH ausgewechselt werden kann, bestätigt.

Einwirkung von Ätzkali auf die α-Monosulfosäure.

Diese Reaction muss mit äusserster Sorgfalt durchgeführt werden, wenn man eine günstige Ausbeute erzielen will und nur die Einhaltung der folgenden Bedingungen hat sich bewährt.

Zu der Lösung von 60 Grm. Kalisalz der α-Monosulfosäure wird die 6—8fache Menge Ätzkali zugegeben und hierauf das Wasser verdampft. Durch die Kalizugabe wird das Salz in der für das Gelingen der Operation nothwendigen feinen Vertheilung abgeschieden. Die Silberschale, in welcher man die Einwirkung vornimmt, wird in ein Ölbad eingesenkt und dieses erhitzt. Die Temperatur des Schaleninhaltes wird durch ein Thermometer, das in eine Silberhülse eingepasst ist, gemessen.

Bei circa 160° beginnt die Masse eine röthlichgelbe Farbe anzunehmen, welche bei steigender Temperatur an Intensität zunimmt. Bei circa 200° verschwindet die röthliche Farbe und macht einer intensiven Gelbfärbung Platz. Nun wird das Erhitzen durch längere Zeit fortgesetzt, jedoch muss vorsichtig darauf geachtet werden, dass die Temperatur nicht über 220° steigt, bis eine herausgenommene, in Wasser gelöste Probe beim genauen Neutralisiren mit Schwefelsäure einen gelblichweissen Niederschlag fallen lässt, der sich nach dem Abfiltriren in verdünnter Schwefelsäure leicht lösen muss; weiters darf das Filtrat von diesem Niederschlag bei Zugabe von Schwefelsäure bis zur saueren Rection keine unveränderte Sulfosäure mehr ausscheiden und muss reichlich schwefelige Säure entwickeln.

Ist dieses Stadium erreicht, wozu ein 4—5 stündiges Erhitzen erforderlich ist, so wird das Erhitzen unterbrochen und das Reactionsproduct in einer grösseren Menge siedenden Wassers gelöst. Die Lösung wird von einigen humösen Flocken filtrirt und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt. Den ausfallenden gelblich grauweissen Niederschlag haben wir auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen, dann in verdünntem Alkohol suspendirt und durch Zugabe einer kleinen Menge Ätzkali gelöst. Diese gelblichroth gefärbte Lösung der Kaliverbindung bringt man auf ein kleines Volum und lässt sie unter einem Exsiccator erkalten. Nach einiger Zeit scheiden sich aus der Flüssigkeit prächtig glänzende Krystallblättchen einer Kaliverbindung ab, die die Flüssigkeit breiig erstarren machen. Die Ausscheidung trennt man durch Absaugen von der Mutterlauge, welche beim weiteren Eindampfen noch eine kleine Quantität dieser Verbindung liefert.

Die Kaliverbindung ist äusserst zersetzlich, wird schon durch Wasser in ihre Bestandtheile zerlegt, leichter noch durch Kohlensäure; deshalb wird die Verbindung in heissem Wasser vertheilt und durch Einleiten von Kohlensäure abgeschieden. Das ausfallende Oxyproduct, welches nunmehr eine gelblichweisse Farbe besitzt, wird filtrirt, gut gewaschen und nach dem Trocknen aus Xylol, in welchem es in der Siedhitze löslich ist, mehrmals unkrystallisirt. Beim langsamen Abkühlen dieser Lösung scheidet sich das Oxydichinolyl in gelblichweissen, glänzenden Krystallnadeln ab, welche Herr Dr. **Brezina** so freundlich war auf ihre krystallographischen Verhältnisse zu untersuchen. Er theilt hierüber Folgendes mit:

Nadelförmige, wahrscheinlich monokline Krystalle
Formen: *b*(010), *m*(110), Endflächen nicht messbar, Winkel:

Winkel		Messung
b m	(010).(110)	41° 53′
m m′	(110).(1$\bar{1}$0)	96 12

Das Oxydichinolyl ist in Wasser unlöslich, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform lösen von demselhen selbst in der Siedehitze nur kleine Quantitäten auf; leicht ist die Verbindung nur in Eisessig und in concentrirten Säuren löslich. Beim Erhitzen schmilzt die Substanz, verflüchtigt sich theilweise. Der Schmelzpunkt des reinen α(*Pyα*—*Pyα*) Oxydichinolyls wurde bei 208 C° (uncorr.) gefunden. Beim Destilliren zersetzt sich ein ziemlich bedeutender Theil der Verbindung. Die Analysen der bei 130° getrockneten Substanz lieferten Zahlen, welche zur Formel $C_{18}H_{12}N_2O$ führten:

I 0·2911 Grm. Substanz gaben 0·8476 Grm. Kohlensäure und 0·1147 Grm. Wasser.

II 0·2643 Grm. Substanz gaben 0·7691 Grm. Kohlensäure und 0·1052 Grm. Wasser.

III 0·3537 Grm. Substanz gaben 31·8 CCm. Stickstoff bei 17° C. und 750·7 Mm.

In 100 Theilen

	I	II	III	$C_{18}H_{12}N_2O$
C	79·41	79·36	—	79·41
H	4·37	4·42	—	4·41
N	—	—	10·31	10·29

Das Oxydichinolyl verbindet sich mit Basen und Säuren und liefert Doppelverbindungen mit Metallchloriden. Wir haben die Richtigkeit der gegebenen Formel durch die Untersuchung einer Anzahl von Verbindungen controlirt.

Kaliumverbindung. Dieselbe scheidet sich aus einer alkoholischen Lösung des Oxy-Productes bei Zugabe von alkoholischer Kalilösung ab, wenn das Lösungsmittel allmälig verdunstet. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol kann die Verbindung gereinigt werden. Das Kalisalz bildet stark glänzende, anscheinend monokline Krystallblättchen, welche die Farbe des saueren chromsaueren Kalis besitzen. Die Verbindung ist in Alkohol leicht löslich, durch Wasser wird sie zersetzt. Beim Stehen über Schwefelsäure werden die Krystalle matt, weil das Krystallwasser theilweise abgegeben wird. Eine Kalibestimmung in der bei 140° getrockneten Substanz ergab.

0·4468 Grm. Substanz gaben 0·1254 Grm. schwefelsaueres Kali.

	In 100 Theilen	$C_{18}H_{11}N_2OK$
K	12·59	12·63

Die lufttrockene Substanz enthält 1 Molekül Krystallwasser, wie die folgende Bestimmung zeigt:

0·4775 Grm. Substanz verloren bei 140° C. 0·0307 Grm. Wasser.

	In 100 Theilen	$C_{18}H_{11}N_2OK+H_2O$
H_2O	6·43	5·48

Bleiverbindung. Dieselbe stellt ein hellgelb gefärbtes Krystallpulver dar, welches in Wasser, Alkohol, verdünnter Essigsäure etc. unlöslich ist. Sie wird erhalten, wenn eine heisse alkoholische Lösung des Oxydichinolyls (hiezu ist eine grosse Quantität Alkohol erforderlich) mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung versetzt wird und in gelinder Wärme durch längere Zeit stehen bleibt. Es scheiden sich dann aus der Flüssigkeit kleine, schwach glänzende, mikroskopische Krystallblättchen ab, die sobald eine Vermehrung derselben nicht mehr stattfindet, filtrirt, und mit heissem Alkohol ausgewaschen werden müssen. Bei der Darstellung dieser Verbindung muss darauf geachtet werden, dass kein zu grosser Überschuss von Bleizucker in Anwendung kommt. Das Bleisalz enthält kein Krystallwasser. Die Analyse der bei 140° C. getrockneten Substanz ergab:

I 0·3154 Grm. Substanz gaben 0·6604 Grm. Kohlensäure und 0·0854 Grm. Wasser.

II 0·4337 Grm. Substan gaben 0·1749 Grm. schwefelsaueres Blei.

In 100 Theilen

	I	II	$(C_{18}H_{11}N_2O)_2Pb$
C	57·42	—	57·67
H	3·00	—	2·93
Pb	—	27·55	27·63

Die Formel des α (*αPy—αPy*) Oxydichinolyls wird weiters bestätigt durch ein Acetyl-Product, welches sich bei der

Einwirkung von Essigsäureanhydrid

in hoher Temperatur auf dasselbe bildet. Durch Erhitzen eines Gemisches von Essigsäureanhydrid, Oxydichinolyl und geschmolzenem essigsaurem Natron in den von Liebermann seinerzeit angegebenen Verhältnissen bildet sich ein Acetyl-Product, welches nach beendeter Reaction beim Eintragen in Wasser in Form einer gelblich grauweissen, krümlichen Masse sich abscheidet. Ein

kleiner, in der verdünnten Essigsäure gelöster Theil der Verbindung wird durch Neutralisiren mit Soda abgeschieden. Behufs Reinigung wird das filtrirte und gut ausgewaschene Rohproduct nach dem Trocknen zuerst aus Essigäther und dann mehrere Male aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, erforderlichenfalls mit Thierkohle entfärbt.

Die Acetylverbindung stellt eine weisse, schwach glänzende aus feinen biegsamen Nadeln bestehende Masse dar, die das Aussehen des Chininsulfates besitzt. Es in kaltem und heissem Wasser unlöslich, leicht wird es von siedendem Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigäther, Benzol aufgenommen. Äther löst nur geringe Quantitäten der Verbindung. Das Acetyl-Product schmilzt bei 156°—157° C. (uncorr.). Es ist nicht unzersetzt flüchtig; sowohl durch Säuren, als durch Alkalien wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur in seine Componenten zerlegt. Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

I 0·2786 Grm. gaben 0·7806 Grm. Kohlensäure und 0·1133 Grm. Wasser.

II 0·3059 Grm. Substanz gaben 24·1 CCm. Stickstoff der 16·2° C. und 754·6 Mm.

In 100 Theilen

	I	II	$C_{18}H_{11}N_2O.C_2H_3O$
C	76·44	—	76·43
H	4·51	—	4·45
N	—	9·11	8·95

Das Oxydichinolyl besitzt wie das Dichinolyl die auffallende Eigenschaft, nur ein Molekül Jodmethyl zu addiren.

(*Pyα*—*Pyα*) Dichinolyl-α-Disulfosäure.

Dieselbe ist identisch mit jener Säure, welche der Eine von uns bereits vor einigen Jahren beschrieben hat und wir können den damaligen Angaben nur wenig zufügen. Das Ammonsalz, welches aus den mit *C* bezeichneten Bleifällungen gewonnen wird, scheidet bei Zugabe von verdünnter Salzsäure nach kurzer Zeit die Sulfosäure in äusserst feinen, weissen Krystallnadeln ab, die schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich sind.

Wir haben das Ammonsalz in der vorhin (bei der Monosulfosäure) angegebenen Art in das Kalisalz verwandelt und dieses aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Kalisalz. Es ist in Wasser leicht löslich, doch ist die Löslichkeit desselben weit geringer als die des Kalisalzes der Monosulfosäure. Absoluter Alkohol, sowie 80procentiger Alkohol vermögen die Verbindung kaum aufzulösen, hingegen wird sie von 50procentigem Alkohol leicht aufgenommen. Aus dieser Lösung scheidet sich das Kalisalz beim Abkühlen in weissen, dünnen, seidenglänzenden Nadeln ab, welche, namentlich in getrocknetem Zustande, die Eigenschaft haben, sich beim Verweilen am Lichte hellgelb zu färben. Das Kalisalz enthält Krystallwasser, welches theilweise bei 100°, leichter bei höherer Temperatur entweicht. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit den seinerzeit angegebenen vollkommen übereinstimmen.

I 0·3975 Grm. Substanz gaben 0·1389 Grm. schwefelsaueres Kali.
II 0·4166 „ „ „ 0·3987 „ schwefelsaueren Baryt.

In 100 Theilen

	I	II	$C_{18}H_{10}N_2(SKO_3)_2$
K	15·69	—	15·88
S	—	13·14	13·00

Die Wasserbestimmungen zeigen, dass das lufttrockene Salz mit 5 Molekülen Wasser krystallisirt.

0·9655 Grm. Substanz verloren bei 150°, 0·1514 Grm. Wasser.

	In 100 Theilen	$C_{18}H_{10}N_2(SKO_3)_2+5H_2O$
H_2O	15·68	15·45

Kupfersalz. Beim Vermischen einer verdünnten, siedenden wässerigen Lösung des disulfosaueren Kali scheiden sich nach einiger Zeit lichtbläulich grüne, glanzlose, mikroskopische Kryställchen aus, die spurenweise in Wasser löslich sind. Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes ergab:

I 0·4912 Grm. Substanz gaben 0·0968 Grm. Kupfersulfür.
II 0·4025 „ „ „ 0·3916 Grm. schwefelsaueren Baryt.

In 100 Theilen

	I	II	$C_{18}H_{10}N_2(S_2CuO_6)$
Cu	13·44	—	13·29
S	—	13·36	13·40

Die Wasserbestimmung zeigt, dass das Kupfersalz 6 Moleküle Krystallwasser enthält:

0·6079 Grm. Substanz verloren bei 120°, 0·1167 Grm. Wasser.

In 100 Theilen	$C_{18}H_{10}N_2(S_2CuO_6)+6H_6O$
H_2O....18·79	18·44

Auch aus der α-Disulfosäure beziehungsweise aus dem Kalisalze derselben kann durch die Auswechselung des SHO_3 gegen die OH Gruppe ein α-Dioxydichinolyl hergestellt werden.

Einwirkung von Ätzkali auf die — *Pyα—Pyα*-Dichinolyl-α-Disulfosäure.

Auch diese Reaction muss mit grosser Sorgfalt ausgeführt werden, weil allzuleicht statt des erwarteten Oxyproductes eine gelbe, harzige, amorphe Substanz entsteht.

Wir haben je 50 Grm. des reinen Kalisalzes mit der 8fachen Menge Ätzkali in einer Silberschale im Ölbade erhitzt und die Temperatur der Schmelze nie über 220° C. steigen lassen. Das Erhitzen wird so lange vorgenommen, bis eine Probe der honiggelb gefärbten Schmelze in Wasser gelöst beim Einleiten von Kohlensäure eine reichliche Ausscheidung einer gelblich weissen krystallinischen Substanz gab und das Filtrat von dieser, nach dem Eindampfen, beim Ansäuren mit Salzsäure keine unveränderte Sulfosäure mehr abschied. Dies ist in der Regel nach fünf bis sechsstündigem Erhitzen erreicht. Dann wird die Schmelze in einer grösseren Quantität Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt. Der ausfallende, voluminöse, gelblich weisse Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt nach dem Auswaschen in heissem Wasser suspendirt, durch Zugabe von Kalilauge gelöst, eventuell filtrirt und dann in der Siedehitze durch Einleiten von Kohlensäure neutralisirt. Nun scheidet sich das Oxyproduct krystallinisch und in reinerer Form ab. Das Auflösen in Kali und Wiederausfällen mit Kohlensäure wird so oft wiederholt, bis das, von der Ausscheidung ablaufende Filtrat farblos oder nur lichtgelb gefärbt erscheint. Diese Operationen schmälern zwar die Ausbeute, weil kleine Mengen der Verbindung in dem Kaliumcarbonat löslich sind, liefert aber

die Substanz so, dass sie nach zwei bis dreimaligem Umkrystallisiren aus Xylol vollkommen rein ist.

Das α-Dioxydichinolyl ist in Xylol nur in der Siedehitze löslich und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in kleinen, fast farblosen, schwach glänzenden Kryställchen aus. Es ist in Wasser, Äther, Alkohol, Benzol nahezu unlöslich; nur in der Hitze nimmt das letztere Lösungsmittel kleine Quantitäten desselben auf. Leicht ist das Dioxyproduct nur in verdünnten Säuren, Alkalien und Eisessig löslich. Die Lösungen besitzen eine goldgelbe Farbe. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 239° (uncorr.). Beim Erhitzen über diese Temperatur verflüchtigt sich ein Theil und verbreitet einen jasminartigen Geruch. Der bei weitem grössere Theil ist nicht unzersetzt flüchtig. Die Analysen der bei 120° getrockneten Substanz ergaben Zahlen, welche mit jenen, die sich für die Formel $C_{18}H_{12}N_2O_2$ berechnen, vollkommen übereinstimmen:

I 0·2721 Grm. Substanz gaben 0·7468 Grm. Kohlensäure und 0·1018 Grm. Wasser,

II 0·2645 Grm Substanz gaben 0·7279 Grm. Kohlensäure und 0·1004 Grm. Wasser.

III 0·2610 Grm. Substanz gaben 22·5 CCm. Stickstoff bei 15·3° C. und 756·8 Mm.

In 100 Theilen

	I	II	III	$C_{18}H_{12}N_2O_2$
C	74·85	75·05	—	75·00
H	4·16	4·21	—	4·17
N	—	—	10·04	9·73

Das α-Dioxydichinolyl liefert mit Säuren und mit Basen leicht zersetzliche Verbindungen. Die Untersuchung derselben hat die Richtigkeit der gegebenen Formel bestätigt. Das Oxyproduct verbindet sich sowohl mit 1 als mit 2 Molekülen Säuren.

Salzsäure-Verbindungen. Wird das Dioxychinolyl in concentrirter kochender Salzsäure gelöst (hiezu ist eine bedeutende Quantität der Säure nothwendig), so scheidet sich beim Abkühlen der Lösung eine Verbindung in kleinen zarten, hellgelb gefärbten Nadeln ab, welche auf einem Saugfilter gesammelt von den letzten Mutterlaugen durch Absaugen auf einer porösen Platte getrennt werden müssen. Durch Wasser wird die Substanz zerlegt;

theilweise tritt auch Zerlegung beim Erhitzen ein. Die Verbindung, welche 2 Moleküle Salzsäure enthält, schwärzt sich bei 285° und schmilzt bei 290°—292°. Die Analyse der unter der Luftpumpe getrockneten Substanz ergab die folgenden Resultate:

I 0·3209 Grm. Substanz gaben 0·7016 Grm. Kohlensäure und 0·1146 Grm. Wasser.

II 0·2572 Grm. Substanz gaben 0·2077 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen

	I	II	$C_{18}H_{12}N_2O_2+2HCl$
C	59·62	—	59·83
H	3·97	—	3·88
Cl	—	19·97	19·67

Wenn das Dioxydichinolyl in siedendem Wasser vertheilt wird und so lange Salzsäure tropfenweise hinzugeben wird, bis alles gelöst ist, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung eine Verbindung ab, welche aus feinen, glänzenden, verfilzten, gelben Nadeln besteht, welche nur 1 Molekül Salzsäure enthalten. Die Lösung dieser Verbindung gibt mit Eisenchlorid eine schmutzig grüne Reaction. Eine Chlorbestimmung in der unter der Luftpumpe getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0·3769 Grm. Substanz gaben 0·1683 Grm. Chlorsilber.

	In 100 Theilen	$C_{18}H_{12}N_2O_2+HCl$
Cl	11·04	10·93

Platindoppelverbindung des salzsauren α-Dioxydichinolyls. Dieselbe wird in Form kleiner, röthlichgelb gefärbter Krystallblättchen erhalten, wenn man zu der Lösung des Oxyproductes in concentrirter Salzsäure Platinchlorid zugibt. Die Platindoppelverbindung ist sehr zersetzlich und wird schon durch feuchte Luft theilweise zerlegt.

Eine Platinbestimmung in der unter der Luftpumpe getrockneten Substanz ergab:

0·5074 Grm. Substanz gaben 0·1406 Grm. Platin.

	In 100 Theilen	$C_{18}H_{12}N_2O_2+2HCl+PtCl_4$
Pt	27·71	27·87

Wie aus dem α-Oxydichinolyl leicht ein Acetylproduct gewonnen werden kann, so wird auch durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das α-Dioxy *Pyα—Pyα* Dichinolyl ein Acetylproduct gewonnen, welches einen weiteren Beleg für die Richtigkeit der gegebenen Formel abgibt.

Die Darstellung und Reinigung desselben wurde in der früher angegebenen Weise ausgeführt. Es stellt im reinsten Zustande farblose, glänzende, schön krystallisirte Krystallkörner dar, welche in Alkohol, Äther, Aceton, Essigäther schon in der Kälte, leichter noch beim Erwärmen löslich sind. Das Acetyl-Product schmilzt bei 169—170° (uncorr.), es ist nicht unzersetzt flüchtig und wird durch Säuren und Alkalien in seine Bestandtheile zerlegt.

Besonders schöne Krystalle der Verbindung können erhalten werden, wenn eine Lösung derselben in einem Gemisch von Aceton und Alkohol oder Äther-Alkohol bei niederer Temperatur langsam abdunsten gelassen wird. Herr Dr. Brezina hatte die Güte eine krystallographische Bestimmung derselben vorzunehmen, über welche er Folgendes mittheilt:

Krystallsystem: rhomboedrisch.

Elemente: $\xi = 104° \ 26 \cdot 3'$.

Formen: $r(100)$ $a(10\bar{1})$.

Winkel:

Flächen		Rechnung	Messung
r.r'	(100) (010)	70° 36′	70° 38·7′
r.a	(100) $(10\bar{1})$	54 42	54 48·3

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben folgende Werthe:

I 0·2903 Grm. Substanz gaben 0·7513 Grm. Kohlensäure und 0·1136 Grm. Wasser.

II 0·3245 Grm. Substanz gaben 22 CCm. Stickstoff bei 19° C. und 749·5 Mm.

In 100 Theilen

	I	II	$C_{18}H_{10}N_2(O.C_2H_3O)_2$
C	70·58	—	70·96
H	4·35	—	4·30
N	—	7·68	7·52

(*Pyα—Pyα*) Dichinolyl-β-Disulfosäure.

Diese Verbindung ist in Wasser leicht löslich und kann deshalb aus den Bleifällungen *E* durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff abgeschieden werden. Man erhält so eine lichtgelb gefärbte Lösung, die mit Thierkohle entfärbt die Säure nach dem Eindampfen in Form einer gelblich gefärbten, glasigen Masse hinterlässt. Die Säure kann indess auch krystallisirt erhalten werden, wenn eine concentrirte Lösung derselben während mehrerer Wochen ruhig stehen gelassen wird; sie bildet dann kleine, kugelige Krystalldrusen, welche aus feinen, glanzlosen Nadeln bestehen. Wir haben auch diese Säure nicht analysirt, sondern durch die Untersuchung des Kali- und Kupfersalzes die Formel festgestellt.

Kalisalz wurde durch genaues Absättigen einer Lösung der Säure mit Kali hergestellt. Gereinigt wurde die Verbindung in der Weise, dass die, durch Abdampfen und Trocknen gewonnene Salzmasse mit 95procentigem Alkohol in der Siedehitze extrahirt wurde. Beim Abkühlen der Lösung oder auch bei Zugabe von absolutem Alkohol fällt das Kalisalz in Form eines weissen, mikrokrystallinischen Pulvers aus, welches ungemein leicht in Wasser löslich ist und bei 120° getrocknet der Analyse unterworfen die folgenden Zahlen lieferte:

I 0·3671 Grm. Substanz gaben 0·1302 Grm. schwefelsaueres Kali.
II 0·3849 „ „ „ 0·3704 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen

	I	II	$C_{18}H_{10}N_2(SKO_3)_2$
K	15·92	—	15·88
S	—	13·21	13·00

Kupfersalz. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und wird als amorpher, lichtbläulichgrün gefärbter Niederschlag erhalten, wenn die Lösung der freien Säure mit Kupfercarbonat in der Siedehitze abgesättigt und nach dem Filtriren mit absolutem Alkohol gefällt wird.

Das bei 120° getrocknete Salz gab bei der Analyse:

I. 0·5174 Grm. Substanz gaben 0·5034 Grm. schwefelsaueren Baryt.
II. 0·6282 „ „ „ 0·1063 „ Kupfersulfür.

In 100 Theilen

	I	II	$C_{18}H_{10}N_2(S_2CuO_6)$
S......	13·36	—	13·40
Cu.....	—	13·51	13·29

Einwirkung von Ätzkali auf die *Pyα*—*Pyα*-Dichinolyl-β-Disulfosäure.

Hiebei entsteht ein Dioxyproduct, welches wir als β-Dioxy-(*Pyα*—*Pyα*)-Dichinolyl bezeichnen. Die Darstellung muss in der wie früher angegebenen Weise vorgenommen werden, nur ist zu bemerken, dass die Reaction schon bei niedrigerer Temperatur beginnt und sich auch unter 220° vollendet. Zweckmässig ist es, die Temperatur der Schmelze nie über 210° steigen zu lassen.

Das durch Kohlensäure aus der alkalischen Lösung abgeschiedene β-Dioxydichinolyl wird aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, weil es in Xylol nahezu unlöslich ist. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich in feinen wolligen Nadeln aus, die, um völlig rein zu werden, mehrmals umkrystallisirt werden müssen.

Das β-Dioxydichinolyl stellt im reinsten Zustande eine glanzlose, weisse, feinkrystallinische Masse dar, welche in siedendem Alkohol schwer löslich ist. In Äther, Benzol, Xylol, Chloroform ist es selbst in der Hitze nur in äusserst kleinen Quantitäten löslich. Eisessig, verdünnte Säuren und Alkalien nehmen die Verbindung leicht und mit intensiv gelber Farbe auf. Beim Erhitzen schmilzt die Substanz, verflüchtigt sich theilweise, während der grösste Theil vollständig zersetzt wird. Der Schmelzpunkt liegt über 305° C. Nicht vollständig gereinigte Partien besitzen einen niedrigeren um 300° liegenden Schmelzpunkt. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

I. 0·2621 Grm. Substanz gaben 0·7206 Grm. Kohlensäure und 0·0963 Grm. Wasser.

II. 0·2462 Grm. Substanz gaben 21·5 CCm. Stickstoff bei 22° C. und 753·3 Mm.

In 100 Theilen

	I	II	$C_{18}H_{12}N_2O_2$
C	74·98	—	75·00
H	4·08	—	4·16
N	—	9·80	9·73

Das β-Dioxydichinolyl liefert ebenfalls mit Säuren und Alkalien Verbindungen; wir haben jedoch nur zur Controle für die Richtigkeit der Formel das Acetylproduct hergestellt.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das β-Dioxy-(*Pyα—Pyα*)-Dichinolyl.

Die Darstellung wurde, wie früher angegeben, vorgenommen. Die Reindarstellung gelingt am leichtesten durch wiederholtes Umkrystallisiren des Rohproductes aus Essigäther, in welchem das Acetylproduct in der Siedehitze leicht löslich ist und beim Erkalten in glänzenden, farblosen Krystallblättchen ausfällt, welche dem rhombischen System anzugehören scheinen. Die Acetylverbindung ist auch in Alkohol, etwas schwieriger in Äther löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 216°. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab die folgenden Resultate:

I. 0·2745 Grm. Substanz gaben 0·7146 Grm. Kohlensäure und 0·1076 Grm. Wasser.

II. 0·3448 Grm. Substanz gaben 24 CCm. Stickstoff bei 24° C. und 751·6 Mm.

In 100 Theilen

	I	II	$C_{18}H_{10}N_2(OC_2H_3O)_2$
C	70·99	—	70·96
H	4·35	—	4·30
N	—	7·71	7·52

Die gleichzeitige Entstehung der Isomeren α- und β-Dichinolyldisulfosäuren lässt die Annahme nicht unmöglich erscheinen, dass beim Erhitzen auf 190° C. der Disulfosäuren eine Verschiebung der Gruppen im Molekül stattgefunden hat, denn wie bekannt wird die α-(Ortho-)Sulfocinchoninsäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf hohe Temperatur in die β-(Para-)Sulfo-

cinchoninsäure verwandelt. Eine solche Wanderung kann in dem vorliegenden Falle entweder mit den SHO_3-Resten vor sich gegangen sein, oder es kann eine Verschiebung der Bindungsstelle der Chinolylreste im Dichinolyl erfolgt sein. Im letzteren Falle war aus einem der beiden Dioxyproducte ein neues Dichinolyl zu erwarten, wenn dasselbe über Zinkstaub destillirt wird.

Wir haben zu diesem Ende das α-Dioxy-, das β-Dioxy- und auch das α-Oxydichinolyl der Destillation mit Zinkstaub unterworfen, haben aber in allen Fällen das beschriebene *Pyα—Pyα*-Dichinolyl zurückerhalten, welches wir an seinen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Krystallgestalt und Verhalten gegen Jodmethyl) leicht erkannt haben. Die Resultate dieser Versuche zeigen, dass eine Verschiebung der Bindestelle der beiden Chinolylreste nicht eingetreten war.

Dass eine Wanderung aber erfolgt, haben wir beobachten können, als wir die α-Disulfosäure mit Vitriolöl auf 280° erhitzt haben, weil hiebei fast die ganze Menge der α- in die β-Disulfosäure übergegangen war.

Demzufolge scheint es, dass zwischen den beiden Sulfosäuren des Dichinolyls eine ähnliche Beziehung obwaltet wie zwischen der α- und β-Sulfocinchoninsäure.

Unter dieser Annahme und unter der Voraussetzung, dass die Schwefelsäure in analoger Weise auf das Dichinolyl wie auf das Chinolin und die Cinchoninsäure wirkt, müsste die α-Säure als *Pyα—Pyα*-Dichinolyl-Di-(ortho-)Sulfosäure, die β-Säure hingegen als die *Pyα—Pyα*-Dichinolyl-Di-(para-)Sulfosäure zu bezeichnen sein.

Die grosse Menge von Dichinolyl, die wir zur Untersuchung der in dieser Abhandlung beschriebenen Derivate, sowie zur Herstellung der Oxydationsproducte benöthigt haben, hat es wünschenswerth gemacht, die ziemlich complicirte Gewinnungsmethode des Dichinolyls, die der Eine von uns beschrieben hat, zu vereinfachen. Es ist uns in der That gelungen, aus dem Chinolin 30—40 Procent Dichinolyl zu erhalten, wenn man in der folgenden Weise verfährt:

In 1 Kilo vollständig gereinigtes und getrocknetes Chinolin werden 80 Grm. Natrium eingetragen. Das Erhitzen wird nicht, wie früher angegeben, auf 190° vorgenommen, sondern anfänglich nur im Wasserbade ausgeführt. Dabei steigt die Temperatur des Kolbeninhaltes auf 105—106° C., das Natrium schmilzt, das Chinolin färbt sich anfänglich dunkelgelb, später rothviolett und wird immer dickflüssiger. Wenn so 5—6 Stunden erhitzt wurde, sinkt die Temperatur der Reactionsmasse auf 100° herab. Nun wird der Kolben in ein Ölbad übertragen und dort ganz allmälig höher erhitzt, mit der Vorsicht, dass die Temperatur nach ungefähr 6 Stunden nicht höher als bis 160° gestiegen ist; der Kolbeninhalt erstarrt nach dem Abkühlen zu einem festen Brei, in welchem eine grosse Menge von Krystallen abgeschieden sind.

Dieser Brei wird mit absolutem Äther aufgeweicht. Der Äther löst das unzersetzte Chinolin, einen kleinen Theil des Dichinolyls und die neben diesem entstehenden Producte. Die aufgeweichte Masse giesst man, um die Natriumkugeln zurückzuhalten durch ein weitmaschiges Sieb, wäscht sie mit Äther ab, und sammelt nun das im Äther ungelöste (*A*) auf einem Saugfilter. Die ablaufende Flüssigkeit, welche eine rothgelbe Farbe besitzt, wird vom Äther befreit und hinterlässt ein dickflüssiges dunkelbraungelb gefärbtes, nach Chinolin riechendes Öl (*B*).

A stellt eine lichviolettbraun gefärbte krystallinische Masse dar, die ziemlich begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, weil sie eine bedeutende Menge Natron enthält. Sie wird, nachdem der Äther durch Liegen an der Luft verflüchtigt ist, in Wasser vertheilt, dann filtrirt, gut gewaschen und getrocknet und ist rohes Dichinolyl, welches weiter gereinigt wird im Vereine mit dem aus *B* zu gewinnenden Theil.

Von *B* wird durch Destillation ein bis 310° übergehendes Product *C* abgetrennt; bei dieser Temperatur nämlich wird die Destillation unterbrochen. Der Retorteninhalt erstarrt nach dem Abkühlen zu einer rubinrothen harzigen Masse, die mit einer grösseren Menge Äther übergossen an einem kühlen Orte längere Zeit stehen gelassen wird. Hiedurch bilden sich reichliche Krystallabscheidungen von Dichinolyl, welche, sobald alles Harz gelöst ist, auf einem Filter gesammelt, mit Äther gewaschen und dann mit (*B*) vereint weiter gereinigt werden. Die ätherische, vom

Dichinolyl getrennte Lösung liefert beim allmäligen Abdunsten des Äthers noch eine kleine Quantität der Base. Der grösste Theil aber bildet eine harzige, gelbrothe Masse, aus welcher charakterisirbare Producte vorläufig nicht dargestellt werden konnten. Aus 1 Kilo Chinolin haben wir circa 250 Grm. dieses Harzes erhalten.

B wird zunächst aus Alkohol umkrystallisirt, hierauf in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit heissem Wasser verdünnt, und mit kleinen Quantitäten Chromsäure oxydirt. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit wird derselben eine concentrirte Lösung der Chromsäure zugegeben; dadurch scheidet sich die Chromsäureverbindung des Dichinolyls krystallinisch aus, welche sich durch ihre Schwerlöslichkeit auszeichnet. Das gut gewaschene Chromat wird hierauf in Wasser vertheilt und durch Sodalösung zersetzt. Es entsteht nun eine Abscheidung von fast weissem Dichinolyl, welche nur noch zweimal aus Alkohol unter Anwendung von etwas Thierkohle umkrystallisirt zu werden braucht, um völlig farblos und rein zu werden. Man erhält aus einem Kilo Chinolin im ungünstigsten Falle 300, im günstigsten 400 Grm. der Base.

Der destillirbare Theil *C* wird durch längeres Erhitzen auf 100° im Wasserstoffstrom getrocknet (das Gewicht beträgt nach dem Trocknen 350—450 Grm.) und hierauf systematisch fractionirt. Durch oftmalige Wiederholung dieser Operation kann (*C*) in zwei Bestandtheile zerlegt werden, wenn man von einer verhältnissmässig kleinen Quantität sehr hoch siedender Producte absieht. Die Siedepunkte der beiden Fractionen liegen bei 229 bis 232 und bei 236—240° C. Letztere ist nach den Analysen und den Reactionen als Chinolin anzusprechen.

0·2773 Grm. Substanz gaben 0·8495 Grm. Kohlensäure und 0·1398 Grm. Wasser.

	In 100 Theilen	C_9H_7N
C	83·55	83·72
H	5·60	5·42

Dass dieser Theil wirklich Chinolin ist, geht auch daraus hervor, dass er bei der Einwirkung von Natrium wieder das *Pyα'—Pyα*-Dichinolyl liefert.

Die zweite zwischen 229 und 232° C. siedende Fraction, die ihrer Menge nach wesentlich grösser ist als die andere, gab bei

der Analyse Zahlen, welche mit den für Tetrahydrochinolin gerechneten vollkommen übereinstimmen.

0·2179 Grm. Substanz gaben 0·6501 Grm. Kohlensäure und 0·1615 Grm. Wasser.

	In 100 Theilen	$C_9H_{11}N$
C	81·37	81·20
H	8·23	8·27

Die Identität dieser Substanz mit Tetrahydrochinolin haben wir auch durch den Vergleich des Jodmethyl-Additionsproductes und des Nitrosoproductes festgestellt. An diesen Körpern haben wir alle die Eigenschaften beobachten können, die Königs als charakteristisch hervorhebt.

Die Bildung des Tetrahydrochinolins bei der Einwirkung von Natrium auf Chinolin lässt vermuthen, dass die Bildung des Dichinolyls hauptsächlich im Sinne der Gleichung

$$\underbrace{5C_9H_7N}_{\text{Chinolin}} = \underbrace{2C_{18}H_{12}N_2}_{\text{Dichinolyl}} + \underbrace{C_9H_{11}N}_{\text{Tetrahydrochinolin}}$$

verläuft und es gewinnt den Anschein, als wenn die Condensation lediglich durch die Gegenwart des Natriums bedingt würde. In der That ist es uns nicht gelungen, ein Chinolinnatrium zu isoliren, dass aber eine gewisse Menge Natrium aufgenommen und verbraucht wird, findet in der Thatsache, dass das Tetrahydrochinolin energisch auf dieses Metall einwirkt und eine sehr zersetzliche Verbindung mit demselben liefert, ausreichende Erklärung.

Das *Pyα—Pyα*-Dichinolyl besitzt auch die Eigenschaft, mit dem Tetrahydrochinolin eine krystallinische Doppelverbindung einzugehen, welche sich durch ihre intensiv gelbe Farbe besonders auszeichnet. Die Rohausscheidung *B* enthält namhafte Quantitäten dieser Substanz und deshalb ist es nothwendig, die Oxydation mit Chromsäure durchzuführen, weil die Doppelverbindung hierbei zerstört wird.

Das Tetrahydrochinolin-Dichinolyl ist inzwischen kaum von constanter Zusammensetzung zu erhalten, weil beim Reinigen

theilweise Zersetzung eintritt. Deswegen schwankt auch der Schmelzpunkt zwischen 120° und 142°. Durch Salzsäure wird sie intensiv roth gefärbt, wird aber zum grössten Theil zersetzt. Wir haben eine Analyse dieser Doppelverbindung nicht ausgeführt.

Fasst man die Resultate der vorstehenden Untersuchung zusammen, so ergibt sich:

1. Durch die Einwirkung eines Gemisches von Vitriolöl und Schwefelsäureanhydrid auf das *Pyα*—*Pyα*-Dichinolyl entstehen die

Pyα—*Pyα*-Dichinolyl-α-Monosulfosäure,
Pyα—*Pyα*-Dichinolyl-α-Disulfosäure,
Pyα—*Pyα*-Dichinolyl-β-Disulfosäure.

2. Durch die Auswechslung der —SHO_3-Reste in den Sulfosäuren durch die OH-Gruppe werden Oxyproducte des Dichinolyls gebildet, welche als

α-Oxy - (*Pyα*—*Pyα*-)Dichinolyl,
α-Dioxy-(*Pyα*—*Pyα*-)Dichinolyl,
β-Dioxy-(*Pyα*—*Pyα*-)Dichinolyl

zu bezeichnen sind.

3. Ist es in hohem Grade wahrscheinlich, dass der Eintritt der Sulfogruppe, beziehungsweise der OH-Gruppe im Dichinolyl im Benzolkerne erfolgt.

Zur Kenntniss des Claus'schen Dichinolins.

Von G. Jellinek.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

Mit dem Namen Dichinolin bezeichnet Ad. Claus[1] eine Verbindung, welche er durch die Einwirkung von Anilin auf salzsaures Chinolin erhalten hat. Dieselbe ist nach seiner Ansicht identisch mit jener Base, welche Williams[2] aus Chinolin mittelst Natriums dargestellt hat und demnach nach der Formel $C_{18}H_{14}N_2$ zusammengesetzt.

Später veröffentlicht A. du Mesnil[3] eine längere Abhandlung über diese aus Anilin und salzsaurem Chinolin gewonnene Substanz, in welcher er die angegebene Formel durch die Untersuchung einer Anzahl von Verbindungen feststellt und durch die Oxydation, bei welcher er eine Dipyridintetracarbonsäure ($C_{14}H_{10}N_2O_8$) erhielt, den Nachweis liefert, dass die Condensation der beiden Chinolinkerne im Pyridinring erfolgt. Hingegen zieht du Mesnil die Behauptung, dass das Claus'sche Dichinolin mit der aus Chinolin und Natrium entstehenden Verbindung identisch ist, zurück, da in einer von Weidel[4] veröffentlichten Untersuchung der Nachweis erbracht ist, dass letztere Substanz die Zusammensetzung $C_{18}H_{12}N_2$ besitzt. Die Beschreibung, die Claus sowohl als auch du Mesnil von ihrem Präparate geben, erinnert in der That an jene, welche Weidel von seinem ungereinigten α Dichinolin gibt. Es schien nicht ganz unmöglich, dass das Claus'sche Dichinolin auch nach der Formel $C_{18}H_{12}N_2$ zusammengesetzt sei, und deswegen habe ich

---

[1] Berl. Ber. XIV. 1939.
[2] Chem. News. 43, 145.
[3] Inaugural-Dissertation Freiburg i. B. 1882.
[4] Monatsheft für Chemie II. 491.

es unternommen, eine grössere Quantität desselben herzustellen, um die Richtigkeit der von Claus und du Mesnil angegebenen Formel zu prüfen.

Zunächst habe ich die Base conform den Angaben von Claus und du Mesnil dargestellt und bin in gar keiner Weise von den gegebenen Vorschriften abgewichen, habe auch wirklich nach dem fractionirten Fällen eine Base gewonnen, die einen Schmelzpunkt von circa 120° zeigte und alle die äusseren Eigenschaften, die Claus und du Mesnil angeben, besass.

Eine genauere Betrachtung dieses Körpers liess dessen Homogenität ausserordentlich fraglich erscheinen. Ich sah mich daher veranlasst, trotz der unzweifelhaft eintretenden Verluste eine Reinigung des Körpers vorzunehmen. In der That habe ich sowohl durch oftmaliges Umkrystallisiren der Base aus Alkohol und Xylol, als auch durch Abscheidung derselben aus dem zu wiederholten Malen aus Wasser umkrystallisirten salzsauren Salze eine beträchtliche Erhöhung des Schmelzpunktes erzielt, wobei sich gleichzeitig die Luftempfindlichkeit der Verbindung stetig verminderte; die so gereinigte Base ist destillationsfähig und erstarrt krystallinisch, welch' letztere Eigenschaft bei unreineren Partien nicht zu beobachten ist. Wird das Umkrystallisiren so lange fortgesetzt, bis keine Veränderung des Schmelzpunktes mehr wahrnehmbar ist, dann kann man an der Substanz auch fast keine jener Eigenschaften finden, welche Claus und du Mesnil ihr beilegen.

Die vollständig reine Verbindung, die, wie ich gleich vorausschicken will, nicht die Zusammensetzung eines Dichinolins ($C_{18}H_{14}N_2$) besitzt, sondern als Amidophenylchinolin ($C_{15}H_{12}N_2$) anzusprechen ist, stellt ein Aggregat von matten, gelblichweissen Nadeln dar, welche in kaltem Wasser fast unlöslich sind, dagegen leicht von Benzol, Xylol, Äther, Alkohol, Chloroform aufgenommen werden. Lösungen der Base in diesen Körpern scheiden sie in schön kystallisirten Drusen ab (bei dem nicht genügend gereinigten Präparat zeigt sich die von Claus und du Mesnil angegebene Eigenschaft, nämlich eine Abscheidung desselben aus den erwähnten Lösungen in Form eines Firnisses). Die Substanz ist in nicht unerheblicher Quantität in siedendem Wasser löslich. Aus dieser Lösung kann die Base in besonders reiner

Form erhalten werden, und zwar scheidet sie sich beim Erkalten der ersteren in haarfeinen, verfilzten, farblosen Nadeln ab. Der Schmelzpunkt der vollständig reinen Verbindung liegt bei 136½° C. (uncorr.). Über diese Temperatur erhitzt verflüchtigt sich die Base ohne Zersetzung zu erleiden.

Die Analyse der getrockneten Verbindung ergab:

I. 0·2332 Grm. Substanz gaben 0·7014 Grm. Kohlensäure und 0·1182 Grm. Wasser.

II. 0·2342 Grm. Substanz gaben 0·7034 Grm. Kohlensäure und 0·1170 Grm. Wasser.

III. 0·1473 Grm. Substanz gaben 16·9 C. C. Stickstoff bei 16·8° C. und 744·5 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III
C	82·02%	81·91%	—
H	5·63%	5·55%	—
N	—	—	13·05%

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{15}H_{12}N_2$, die Werthe verlangt, welche eine wesentliche Differenz im Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt gegen die Claus'sche Formel zeigen, wie die folgende Zusammenstellung ausweist:

	$C_{15}H_{12}N_2$	$C_{18}H_{14}N_2$	Gefunden im Mittel
C	81·82%	83·72%	81·96%
H	5·45%	5·42%	5·59%
N	12·73%	10·86%	13·05%

Die Richtigkeit der gegebenen Formel habe ich durch die Bestimmung der Dampfdichte controlirt. Dieselbe wurde nach der bekannten, von Victor Meyer[1] angegebenen Methode ausgeführt.

Die Resultate waren:

Gewicht der Substanz (*S*) — 0·0587 Grm.

Temperatur des Wassers im Cylinder (*t*) — 25·5° C.

Reducirter Barometerstand (*B*) — 747·7 Mm.

Gemessenes Luftvolumen (*V*) — 6·8 C. C.

---

[1] Berl. Ber. XI. 2256.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Dampfdichte (d) nach den von V. Meyer gegebenen Formeln:[1]

	Berechnet
$d = 7 \cdot 67$	$d = 7 \cdot 62$

Das dieser Dampfdichte entsprechende Molekulargewicht beträgt:

	$C_{15}H_{12}N_2$	$C_{18}H_{14}M_2$
$M = 221 \cdot 8$	$M = 220$	$M = 258$

Nach den Analysen und der Dampfdichte ist die durch die Einwirkung von Anilin auf salzsaures Chinolin entstehende Base als nach der Formel $C_{15}H_{12}N_2$ zusammengesetzt zu betrachten und dürfte wohl als ein Amidophenylchinolin anzusprechen sein. Für diese Zusammensetzung spricht denn auch diejenige des salzsauren Salzes und der Additionsverbindung mit Jodmethyl.

Salzsaures Amidophenylchinolin.

Reines Amidophenylchinolin färbt sich beim Zusammenbringen mit concentrirter Salzsäure vorübergehend röthlichgelb und löst sich beim Erwärmen in der Säure auf. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Erkalten derselben farblose Krystalldrusen ab, welche aus äusserst feinen Nadeln bestehen, die einen schwachen Seidenglanz besitzen. Die Verbindung wird durch Wasser, offenbar weil dasselbe eine partielle Zersetzung bewirkt, gelblichroth gefärbt; ebenso tritt auch eine Verfärbung bei längerem Liegen an der Luft ein in Folge der Anziehung von Feuchtigkeit durch die äusserst hygroskopische Verbindung.

Die Chlorbestimmung der bei 100° getrockneten Verbindung lieferte Werthe, welche beweisen, dass das Amidophenylchinolin sich mit 2 Molekülen Salzsäure verbindet.

0·28 Grm. Substanz ergaben 0·2743 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	$C_{15}H_{12}N_2 + 2HCl$	$C_{18}H_{14}N_2 + 2HCl$
Cl..... 24·21%	24·23%	21·45%

[1] Berl. Ber. XI. 2252.

Das Amidophenylchinolin scheint auch eine Verbindung mit einem Molekül Salzsäure einzugehen, welche eine rothgelbe Farbe besitzt.

Platindoppelverbindung des Amidophenylchinolins.

Wird die siedend heisse Lösung des Amidophenylchinolins in concentrirter Salzsäure mit concentrirter Platinchloridsolution versetzt, so scheidet sich beim Abkühlen der Flüssigkeit ein prächtig krystallisirtes Platindoppelsalz ab. Die Krystalle werden durch Absaugen von der Lauge getrennt und durch Waschen mit concentrirter Salzsäure vom Überschuss des Platinchlorides befreit.

Die Verbindung stellt nach dem Trocknen ein Aggregat von schwach glänzenden isabellgelben Krystallplättchen dar, die durch Wasser zersetzt werden.

Die Clor- und Platinbestimmung der bei 120° getrockneten Substanz ergab:

I. 0·3114 Grm. Substanz gaben 0·4196 Chlorsilber.
II. 0·4480 „ „ „ 0·1362 Platin.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{15}H_{12}N_2+$ $+2HCl+PtCl_4$	$C_{18}H_{14}N_2+$ $+2HCl+PtCl_4$
Cl.....	33·33%	—	33·84%	31·83%
Pt.....	—	30·40%	30·88%	29·15%

Jodmethyl-Additionsproduct des Amidophenylchinolins.

Diese Verbindung erhielt ich durch mehrstündiges Erhitzen von Amidophenylchinolin mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Glasrohre bei 100° C. Die Reinigung erfolgte durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol.

Die so gereinigte Verbindung bildet ein Aggregat von rothgelben mikroskopischen Nadeln; dieselbe ist im Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol und schmilzt unter allmähliger Zersetzung gegen 220°.

Aus den bei der Jodbestimmung erhaltenen Zahlen geht hervor, dass das Molekül des Amidophenylchinolins sich mit einem Molekül Jodmethyl verbindet.

0·2561 Grm. Substanz gaben 0·1635 Jodsilber.

In 100 Theilen:

	$C_{15}H_{12}N_2+JCH_3$	$C_{18}H_{14}N_2+JCH_3$
J..... 34·50%	34·89	31·67

Das Amidophenylchinolin, welches durch die Einwirkung von Anilin auf salzsaures Chinolin gebildet wird, ist nicht identisch mit jenem Amidophenylchinolin, welches von W. v. Miller und F. Kinkelin[1] aus dem Phenylchinolin dargestellt wurde und als Metaamidophenylchinolin erkannt worden ist, denn diese Verbindung schmilzt bei 120°, während die von mir dargestellte sich erst bei 136½° C. verflüssigt, ferner scheidet sich das Platindoppelsalz ersterer Substanz als harziger Niederschlag ab, der erst bei längerem Erhitzen krystallinisch wird, während das Platindoppelsalz der letzteren sich gleich in prächtig krystallisirten Blättchen ausscheidet.

Um zu erfahren, in welcher Weise die Vereinigung des Chinolin- und Phenylaminrestes erfolgt ist, habe ich Oxydationsversuche ausgeführt. Dieselben waren zwar schon viel früher von Claus und du Mesnil angestellt. Diese beiden Forscher haben geglaubt, hiebei eine Dipyridintetracarbonsäure erhalten zu haben. Wie ich jedoch im Vorstehenden gezeigt habe, besitzt das Reactionsproduct zwischen Anilin und salzsaurem Chinolin nicht die Zusammensetzung $C_{18}H_{14}N_2$, sondern die Formel $C_{15}H_{12}N_2$, aus welcher aber ein Dipyridil- oder Dipyridinderivat bei der Oxydation wohl nicht zu erwarten ist. Schon aus diesem Grunde erschien es mir nothwendig, die betreffenden Versuche zu wiederholen.

In der That hat es sich gezeigt, dass bei der Oxydation des Amidophenylchinolins mit übermangansaurem Kali weder eine Dipyridil- noch eine Dipyridincarbonsäure entsteht, sondern, dass hierbei drei Säuren erzeugt werden, welche, so lange sie nicht getrennt sind, die äusseren Eigenschaften des Oxydationsproductes besitzen, welches du Mesnil beschreibt.

---

[1] Berl. Ber. XVIII. 1904.

Die eine der gebildeten Säuren ist im Wasser fast unlöslich, hingegen wird sie von Äther aufgenommen; sie ist auch in Wasser, welches mit Mineralsäuren angesäuert ist, löslich.

Die beiden anderen Säuren sind in heissem Wasser, so wie verdünnter Salzsäure löslich und können, weil die eine in diesen Lösungsmitteln etwas leichter löslich ist als die andere, durch fractionirte Krystallisation getrennt werden. Die beiden Säuren sind ausgezeichnet durch eine rothe Reaction, welche sie mit Eisenvitriollösung geben und durch die Eigenschaft, dass sie beim Erhitzen mit Kalk reichlich Pyridin liefern.

Die eine der beiden Säuren ist höchst wahrscheinlicher Weise Chinolinsäure, da Schmelzpunkt (224°) und Eigenschaften übereinstimmen.

Leider hat mir die Quantität der Säure, welche ich nach dem Reinigen erübrigte, nicht erlaubt, eine Verbrennung auszuführen.

Die Ausbeute an dem Säuregemisch bei der Oxydation ist wie auch du Mesnil beobachtete, eine geringe und die Trennung schmälerte die Ausbeute derart, dass eine nähere Untersuchung nicht vorgenommen werden konnte. Spätere Versuche müssten hier anknüpfen, und durch diese würde dann auch die Constitution des Amidophenylchinolins endgiltig festgestellt werden können.

Die Darstellung des Amidophenylchinolins nach der von Claus und du Mesnil angegebenen Methode ist mit grossen Schwierigkeiten, bedeutendem Zeit- und Substanzverlust verbunden, letzterer hervorgehend aus dem Umstande, dass bei der von Claus und du Mesnil vorgenommenen Trennung der Base von dem gleichzeitig mit ihr sich bildenden Harze durch fractionirte Fällung, durch die ausfallenden Harzmassen bedeutende Mengen der Base mitgerissen werden. Ich beobachtete nun, dass die Eigenschaft des Amidophenylchinolins, sich in heissem Wasser zu lösen, in vorzüglicher Weise ausgebeutet werden kann, um die Verbindung verhältnissmässig ausserordentlich rasch im reinsten Zustande zu erhalten.

Das nach dem Abtreiben der im Wasserdampfe flüchtigen Bestandtheile erhaltene braune Harz, aus dem Claus und

du Mesnil durch fractionirte Fällung die Base gewannen, wurde von mir mit grossen Wassermassen wiederholt ausgekocht, unter gleichzeitigem Durchleiten von überhitztem Wasserdampf, um das lästige Stossen zu verhindern, welches durch die am Boden des Gefässes sich ablagernden geschmolzenen Harzmassen verursacht wird. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich die Base in schneeweissen verfilzten Nadeln aus, die, weil noch nicht völlig rein, beim Trocknen gelblich werden. Die eingedampften Laugen enthalten etwas Harz und kaum nennenswerthe Quantitäten der Base. Durch noch einmaliges Umkrystallisiren der so gewonnenen Verbindung aus Wasser oder Xylol erhielt ich das Amidophenylchinolin in vollkommen reinem Zustande.

Die Contourevolute axialer Schraubenflächen.

Von **Joseph Tesař**,

Professor an der k. k. Staatsgewerbeschule in Brünn.

(Mit 1 Tafel.)

In einer in dem 86. Bande der Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften (II. Abtheilung, Juli-Heft 1882) publicirten Abhandlung befasst sich der Verfasser mit einer eigenartigen kinematischen Bestimmung der Contourcurve einer windschiefen Schraubenfläche, entwickelt deren Gleichung und betont am Schlusse, dass derselbe Gang und dieselbe Construction zur Contourbestimmung einer ganzen Gruppe windschiefer Flächen führen. Indem der Verfasser die in der angezogenen Abhandlung niedergelegte Methode weiter ausbildete, ist es ihm gelungen, einen Schritt nach vorwärts zu thun, die Krümmung dieser Curve zu untersuchen, ihre Evolute zu verzeichnen und im Anschlusse die Gleichung derselben zu bestimmen.

Professor Pelz, der sich in einer später veröffentlichten Abhandlung mit derselben Contourcurve befasst (87. Band der kais. Akad. der Wissensch., II. Abth., Februar-Heft 1883), lenkt die Aufmerksamkeit auf eine Abhandlung von Dr. L. Burmester, der bereits im Jahre 1873 (im 18. Jahrgang von Schlömilch's „Zeitschrift für Mathematik und Physik") das Problem der Contourbestimmung windschiefer Schraubenflächen in seiner ganzen Allgemeinheit kinematisch gelöst hat und auf die bezüglichen Artikel in de la Gournerie's „Traité de géometrie descriptive" (T. III, Art. 1002, Fig. 397 und 409).

In Anbetracht dessen, dass keiner der genannten Autoren Näheres über die Krümmungsverhältnisse dieser Contourcurve veröffentlichte, dass ferner eine rein analytische Ableitung der Evolute dieser Curve, abgesehen

von deren Umständlichkeit und Schwerfälligkeit, zu keiner halbwegs brauchbaren Construction derselben führt, in Anbetracht dessen endlich, dass die der folgenden Studie zu Grunde gelegte Methode nicht ganz eines gewissen Interesses entbehren dürfte, glaubt der Verfasser die folgenden Untersuchungen als Ergänzung und Fortsetzung der Eingangs citirten Abhandlung (auf welche, um Wiederholungen zu vermeiden, hingewiesen werden wird), nicht unterdrücken zu sollen.

Die nothwendigen kinematischen Sätze schlage man in Dr. Wilhelm Schell: „Theorie der Bewegung und Kräfte" (Leipzig, Teubner 1879), XIII. Capitel, pag. 441 bis 474 nach.

---

§. 1.

Gegeben ist eine axiale windschiefe Schraubenfläche mit der Schraubenaxe *DD*, mit der Leithelix Σ.

Sei wieder $\sphericalangle \alpha$ der Steigungswinkel, r der Radius der Helix, $h = 2\pi r \operatorname{tg} \alpha$ die Ganghöhe derselben, sei ferner $\sphericalangle \beta$ der Kantenwinkel, den die Erzeugenden mit der Axe einschliessen, und $k = r \operatorname{cotg} \beta$ die Länge der orthogonalen Projection der auf einer Erzeugenden liegenden von Σ und *DD* begrenzten Strecke auf *DD*.

Eine durch *DD* gelegte fixe Ebene, die Hauptmeridianebene, sei wieder als Projectionsebene angenommen, auf welche die Schraubenfläche orthogonal projicirt wird.

Die constructive Bestimmung der Evolute der Contourcurve der Schraubenfläche ist die Aufgabe der folgenden Untersuchung.

Die Projectionsebene schneidet die Schraubenfläche in den Hauptmeridiankanten, die in ihrer Aufeinanderfolge mit $\overline{a_0 b_0}$, $\overline{a_1 b_1}$, $\overline{a_2 b_2}$, $\overline{a_3 b_3} \ldots$ bezeichnet werden sollen, von denen jede folgende zur vorhergehenden in Bezug auf *DD* symmetrisch, aber im Sinne von *DD* um $\frac{h}{2}$ verschoben erscheint.

Die durch jede andere Kante gelegte Meridianebene schliesse mit der Projectionsebene den Drehungswinkel φ ein, der ebenso wie in der Eingangs citirten Abhandlung als variabler Parameter eingeführt werden soll.

Sei (Fig. 1) Σ'' die Projection der Helix, $a''b''$ die Projection einer dem Drehungswinkel φ entsprechenden Kante ab, a in Σ, b in DD gelegen, DD schliesse mit $a''b''$ den Winkel β'', mit der in a'' zu Σ'' errichteten Tangente $a''m$ den Winkel $90-\alpha''$ ein, so dass α'' und β'' die dieser Lage der Kante oder Erzeugenden entsprechenden Projectionen der Winkel α und β bedeuten. In der eingangs citirten Abhandlung wurde folgendes Verfahren zur Bestimmung des auf $a''b''$ liegenden Contourpunktes K abgeleitet: Die in a'' zu Σ'' errichtete Tangente schneide DD in m, das daselbst zu DD errichtete Perpendikel trifft $a''b''$ im Punkte 1, durch den zu $a''b''$ ein anderes Perpendikel gefällt wird, welches DD in o schneidet. Nun bedeutet $a''o$ die Momentantangente, so dass sich die in a'' zu $a''o$ und in b'' zu DD errichteten Perpendikel in dem Momentancentrum C schneiden. Der Fusspunkt des von C auf $a''b''$ gefällten Perpendikels ist der gesuchte Contourpunkt K.

Diese kinematische Construction lässt sich wesentlich vereinfachen. Bezeichne $p''=a''n$ den Normalabstand des Punktes a'' von DD, so ergibt sich die Länge der Strecke:

$$\overline{a''1}=\frac{p'' tg\, \alpha''}{\cos \beta''} .$$

Wird nun $b''m$, $b''1$, $b''0$, on, $\sphericalangle oa''n$, Ca'', Cb'' und endlich $b''K$ trigonometrisch ausgedrückt, so ergibt sich für $b''K$ derselbe Werth wie für $a''1$, so dass zur Bestimmung von K nur die Strecke $a''1$ von b'' gegen a'' hin oder im entgegengesetzten Sinne aufzutragen ist, je nachdem 1 zwischen a'' und b'' oder ausserhalb dieser Punkte liegt.

Man vergleiche die angeführte Abhandlung des Herrn Prof. Pelz, pag. 10, worin dasselbe Resultat auf Grundlage des Brianchon'schen Satzes abgeleitet wird.

§. 2.

Lassen wir durch die Bewegung einer geradlinigen Erzeugenden unsere Schraubenfläche entstehen, so kann diese Bewegung als die Resultirende folgender zwei Elementarbewegungen aufgefasst werden:

1. Einer gleichförmigen Rotation um die Schraubenaxe *DD* mit der Winkelgeschwindigkeit Eins, so dass die Peripheriegeschwindigkeit eines jeden Punktes gemessen werden kann durch dessen Abstand von *DD*, und

2. einer gleichförmigen Translation, im Sinne übereinstimmend mit *DD*, Geschwindigkeit gleich $\frac{h}{2\pi}$.

Mit der Erzeugenden im Raume bewegt sich auch deren Projection auf der Hauptmeridianebene. Die Bewegung derselben, der Geraden $a''b''$, ist wieder als Resultirende zweier Elementarbewegungen in der Projectionsebene aufzufassen:

1. Einer pendelartigen Oscillation um den in *DD* befindlichen Punkt b'' als Drehpunkt, so dass der Ausschlagswinkel, den die äussersten Grenzlagen von $a''b''$ mit *DD* bilden, gleich β wird, und

2. einer gleichförmigen Translation, im Sinne übereinstimmend mit *DD*, Geschwindigkeit gleich $\frac{h}{2\pi}$.

Die bei der Oscillation auftretenden Beschleunigungen sollen in der Folge näher bestimmt werden.

Vorläufig ist klar, dass der Schnittpunkt einer fixen, normal zu *DD* errichteten Geraden mit dem oscillirenden Strahle $a''b''$, als Bewegliches aufgefasst, einer sogenannten Sinus-versus-Bewegung, d. i. einer geradlinigen oscillatorischen Bewegung, welche die Projection einer gleichförmigen Kreisbewegung ist, unterworfen ist.

Wir ersehen hieraus:

1. Bei der resultirenden Bewegung des mit $a''b''$ in Verbindung gebrachten, in der Projectionsebene liegenden starren Systems ist der längs *DD* gleitende Punkt b'' der einzige, dessen Geschwindigkeit in jedem Momente nach Grösse und Richtung stationär ist. Der Punkt b'' ist somit für alle Lagen von $a''b''$ das Beschleunigungscentrum *G*.

2. Gibt man dem System eine zu *DD* parallele, dem Sinne nach *DD* entgegengesetzte gleichförmige Translation, deren Geschwindigkeit gleich ist $-\frac{h}{2\pi}$, so übergeht die Bewegung des

Systems in eine blosse Oscillation um G, ohne dass an den Beschleunigungen der einzelnen Systempunkte eine Änderung eintritt.

3. Verbindet man einen Punkt des Systems, z. B. a'' mit G, so erhält man in $a''G$ oder $a''b''$ den Beschleunigungsradius von a''. Die Beschleunigung $\mathfrak{p}$ des Punktes a'' ist die Resultante einer zu $a''G$ normalen Tangentialbeschleunigung $\mathfrak{p}_t$ und einer mit $a''G$ zusammenfallenden, gegen G gerichteten Centripetal- oder Normalbeschleunigung $\mathfrak{p}_c$.

4. Weil der Punkt b'' oder G die Gerade DD beschreibt, so ist er in allen Lagen ein Punkt des Wendekreises, und die Gerade DD geht durch den Wendepol J. (Schell, pag. 464.)

5. Bezeichnet C das in §. 1 erörterte Momentancentrum, um welches die augenblickliche Drehung des Systems vor sich geht und dessen geometrischer Ort die Curve der Momentancentra (C) bedeutet, so ist $\sphericalangle GCJ$ gleich und dem Sinne nach übereinstimmend mit $\sphericalangle Ga''\mathfrak{p}$, d. i. mit jenem Winkel, den der Beschleunigungsradius mit der Richtungslinie der Beschleunigung $\mathfrak{p}$ einschliesst. Wir wollen diesen Winkel mit λ bezeichnen. Seine Bestimmung ist der Cardinalpunkt der Lösung unseres Problems. Es ist $\operatorname{tg} \lambda = \frac{\mathfrak{p}_t}{\mathfrak{p}_c}$ und die Gerade CJ, welche Momentancentrum und Wendepol verbindet, ist die in C an (C) gezogene Normale. (Vergl. Schell, pag. 448 bis 450.)

§. 3.

Lassen wir ab um DD mit der Winkelgeschwindigkeit Eins rotiren und bezeichnen wir die Länge der Strecke ab mit l. In einer gewissen Lage, für die die durchgelegte Meridianebene mit der Projectionsebene einen Winkel φ einschliesst, projiciren wir (Fig. 2) ab nach $a''b''$ und verzeichnen zugleich den Grundriss $a'b'$.

Ist r die Entfernung des Punktes a von DD, zugleich der Radius des Basiskreises des entstandenen Rotationskegels, so ist die Peripheriegeschwindigkeit v des Punktes a gleich r. Somit:

$$v = r. \qquad 1)$$

Die Projection von v auf unsere Projectionsebene sei v'', so wird

$$v'' = v \sin\varphi = r \sin\varphi = a''a'. \tag{2}$$

Bezeichne dt ein unendlich kleines Zeittheilchen, während dessen a nach a_+ gelangt, $\sphericalangle\,\varphi$ um $d\varphi$ wächst, so folgt für den unendlich kleinen Weg $\overline{aa_+} = vdt = rd\varphi$, und hieraus

$$dt = d\varphi. \tag{3}$$

Der Punkt a'' zeigt die besprochene Sinus-versus-Bewegung, und seine normal gegen DD gerichtete Beschleunigung hat den Werth

$$p'' = \frac{dv''}{dt} = \frac{dv''}{d\varphi} = r\cos\varphi = a'n = a''b'. \tag{4}$$

Während der Rotation erleidet die Länge $a''b'' = l''$ der Projection von $ab = l$ Änderungen, denn es ist

$$l'' = \sqrt{k^2 + r^2\cos^2\varphi}. \tag{5}$$

Sei a''_+ die Projection, a'_+ der Grundriss von a_+. Wächst φ um $d\varphi$, so nimmt β'' um $d\beta'' = \sphericalangle\, a''b''a''_+$ ab.

Dreht sich der Strahl $a''b''$ während seiner Oscillation um $d\beta''$, so gelangt a'' nach c'', der Projection eines auf ab liegenden Punktes c, der, wie aus seinem Grundriss c' ersichtlich, nicht mehr um r, sondern um $r + dr$ von DD absteht, dessen Peripheriegeschwindigkeit v_1 somit gleich $r + dr$ ist und sich auf unsere Projectionsebene als v''_1, der Grösse nach durch $c'i$ bestimmt, projicirt.

Bezeichnen wir mit π'' die normal gegen DD gerichtete Beschleunigung, welche nothwendig ist, um in der Zeit $dt = d\varphi$ die Geschwindigkeit v'' in v''_1 übergehen zu lassen und suchen wir dieselbe aus Fig. 2 abzuleiten.

Wir erhalten:

$$\pi'' = \frac{v''_1 - v''}{dt} = \frac{c'i - a'a''}{d\varphi} \tag{6}$$

$$c'i - a'a'' = c'o + a'_+m \tag{7}$$

$$c'a_+ = rd\varphi$$

$$a''_+c'' = \overline{a'm} \sin\beta'' = (a'a_+ . \sin\varphi) \sin\beta'' = r . \sin\beta'' . \sin\varphi . d\varphi$$

$$ia''_+ = \frac{\overline{a''_+c''}^2}{a'm} = \frac{(r \sin\beta'' . \sin\varphi d\varphi)^2}{r \sin\varphi . d\varphi} = \left(\frac{r^2 \sin^2\beta'' . \sin^2\varphi}{v''}\right) d\varphi$$

$$c'o : ia''_+ = v'' : p'' .$$

Somit:

$$c'o = \frac{(r \sin\varphi)^2 \sin^2\beta''}{p''} . d\varphi ,$$

oder wegen $r = v$ und $p'' = l'' \sin\beta''$

$$c'o = \frac{v''^2 \sin\beta''}{l''} d\varphi \qquad 8)$$

$$a'_+m = (rd\varphi) \cos\varphi = p''d\varphi . \qquad 9)$$

Setzt man 8) und 9) in 7), den so erhaltenen Werth in 6) ein, so folgt:

$$\pi'' = p'' + \frac{v''^2 \sin\beta''}{l''} . \qquad 10)$$

Damit nun der oscillirende Strahl $a''b''$ sich so drehe, dass momentan der Punkt a'', als Bewegliches und als Schnittpunkt dieses Strahles mit der durch a'' normal zu DD errichteten Geraden $a''b'$ aufgefasst, die Geschwindigkeit v'' besitze, muss die momentane Peripheriegeschwindigkeit des sich um b'' drehenden Punktes a'' den Werth

$$\mathfrak{V} = v'' \cos\beta'' \qquad 11)$$

haben.

Ebenso erhält man für die Peripheriegeschwindigkeit des Punktes c'' den Werth

$$\mathfrak{V}_1 = v''_1 \cos(\beta'' - d\beta'') ,$$

oder mit Berücksichtigung dessen, dass $d\beta''$ unendlich klein ist,

$$\mathfrak{V}_1 = v''_1(\cos\beta'' + \sin\beta'' d\beta'') . \qquad 12)$$

Die Tangentialbeschleunigung $\mathfrak{p}_t$, welche nothwendig ist, um in der Zeit $dt = d\varphi$ die Peripheriegeschwindigkeit aus $\mathfrak{V}$ in $\mathfrak{V}_1$ überzuführen, wird

$$\mathfrak{p}_t = \frac{\mathfrak{V}_1 - \mathfrak{V}}{d\varphi} = \frac{v_1''(\cos\beta'' + \sin\beta'' d\beta'') - v''\cos\beta''}{d\varphi}.$$

Da

$$v_1'' = v'' + \pi'' dt = v'' + \left(p'' + \frac{v''^2 \sin\beta''}{l''}\right) d\varphi$$

laut 10) sein muss, so folgt

$$\mathfrak{p}_t = \frac{\left[v'' + \left(p'' + \frac{v''^2 \sin\beta''}{l''}\right) d\varphi\right](\cos\beta'' + \sin\beta'' d\beta'') - v''\cos\beta''}{d\varphi}.$$

Nach vollzogener Reduction und Unterdrückung der Glieder mit $d\varphi . d\beta''$ als unendlich kleiner Werthe zweiter Ordnung folgt:

$$\mathfrak{p}_t = \frac{v''\sin\beta'' d\beta'' + \left(p'' + \frac{v''^2 \sin\beta''}{l''}\right)\cos\beta'' d\varphi}{d\varphi}.$$

Nun ist

$$2\Delta a'' a_+'' b'' = l''^2 \sin d\beta'' = l''^2 . d\beta'',$$

anderseits

$$2\Delta a'' a_+'' b'' = \overline{a'' a_+''} . k = r \sin\varphi . k . d\varphi,$$

hieraus

$$l''^2 d\beta'' = r \sin\varphi . k . d\varphi = v'' k . d\varphi.$$

$$\frac{d\beta''}{d\varphi} = \frac{v'' k}{l''^2}.$$

Dieser Werth eingeführt, gibt

$$\mathfrak{p}_t = v''\sin\beta'' \frac{v'' k}{l''^2} + \left(p'' + \frac{v''^2 \sin\beta''}{l''}\right)\cos\beta''.$$

Weil $k = l\cos\beta''$ ist, so folgt endlich

$$\mathfrak{p}_t = \left(p'' + 2\frac{v''^2 \sin\beta''}{l''}\right)\cos\beta''. \qquad 13)$$

Für die Centripetalbeschleunigung ergibt sich der Werth

$$\mathfrak{p}_c = \frac{\mathfrak{V}^2}{l''} = \frac{(v'' \cos\beta'')^2}{l''}. \tag{14}$$

Die resultirende Beschleunigung $\mathfrak{p} = \sqrt{\mathfrak{p}_t^2 + \mathfrak{p}_c^2}$ schliesst mit $b''a''$ den Winkel λ ein, dessen Grösse aus der Gleichung folgt:

$$\operatorname{tg}\lambda = \frac{\mathfrak{p}_t}{\mathfrak{p}_c} = \frac{\left(p'' + 2\frac{v''^2 \sin\beta''}{l''}\right)\cos\beta''}{\frac{(v''\cos\beta'')^2}{l''}}.$$

Multiplicirt man Zähler und Nenner mit l'', und führt man für $l'' \sin\beta''$ und $l'' \cos\beta''$ die Werthe p'' und k ein, so wird

$$\operatorname{tg}\lambda = \frac{p''}{k}\left(\frac{l''^2 + 2v''^2}{v''^2}\right).$$

Aus der Figur folgt:

$$l^2 - r^2 = l''^2 - p''^2$$
$$r^2 - v''^2 = p''^2,$$

somit

$$l^2 - v''^2 = l''^2,$$

und hieraus der wichtige Ausdruck:

$$\operatorname{tg}\lambda = \frac{p''}{k}\left(\frac{l^2 + v''^2}{v''^2}\right). \tag{15}$$

§. 4.

Rascher gelangen wir zu demselben Resultate auf analytischem Wege unter der Voraussetzung, dass uns die Curve der Momentancentra (C) im Vorhinein gegeben ist. Da die Gleichung der letzteren in der eingangs citirten Abhandlung des Verfassers abgeleitet wurde (pag. 8), so soll die Formel 15) verificirt werden, obwohl betont werden muss, dass bei ähnlichen Untersuchungen der synthetische Weg dem analytischen wegen seiner Übersichtlichkeit und Klarheit vorzuziehen ist.

Sind Fig. 3 die Coordinatenaxen zusammenfallend mit $\overline{a_0 b'}$ und DD, ξ und η die Ordinaten von (C), so ist bekanntlich:

$$\left.\begin{aligned} \xi &= \frac{h(k^2 + r^2 \cos^2\varphi)}{2\pi r k \sin\varphi} \\ \eta &= \frac{h}{2\pi}\varphi + k \end{aligned}\right\}$$

Es wurde in §. 2 bemerkt, dass der Winkel GCJ gleich λ ist, weil CJ die durch C an (C) gezogene Normale bedeutet. In Folge dessen erhalten wir:

$$\operatorname{tg}\lambda = \frac{\left(\frac{d\xi}{d\varphi}\right)}{\left(\frac{d\eta}{d\varphi}\right)} = \frac{-\frac{h}{2\pi r k}\left\{\frac{r^2(1+\sin^2\varphi)+k^2}{\sin^2\varphi}\right\}\cos\varphi}{\left(\frac{h}{2\pi}\right)} =$$

$$= \frac{-r\cos\varphi\,(r^2+k^2+r^2\sin^2\varphi)}{k\,.\,r^2\sin^2\varphi}$$

$$\operatorname{tg}\lambda = -\frac{p''(l^2+r''^2)}{k\,.\,v''^2},$$

somit derselbe numerische Werth wie in 15).

Das Minuszeichen hat für uns keine Bedeutung, weil wir über den Sinn, in dem der Winkel $GCJ = \lambda$ über dem Schenkel GC zu verzeichnen ist, laut 5) in §. 2 vollkommen unterrichtet sind.

Behufs einer einfachen Verzeichnung des Winkels λ erscheint es zweckmässig, den Werth für $\operatorname{tg}\lambda$ in 15) umzuformen, so dass

$$\operatorname{tg}\lambda = \frac{\left(\frac{1}{k}\right)}{\left\{\frac{\left(\frac{v''^2}{l''^2+v''^2}\right)}{p''}\right\}} \qquad 16)$$

Nehmen wir nun k als Einheit an, tragen die Strecke l auf unserer Projectionsaxe $\overline{a_0 b'}$ von b' nach O auf, $b'O = l$, und beschreiben aus O mit dem Radius k einen Kreis. Aus φ folgt $a''b''$, die (Meridian-) Projection und $a'b'$, der Grundriss von ab, sowie das zugehörige Momentancentrum C und der Contourpunkt K auf $a''b''$.

Fällen wir von a' die Perpendikel $a'\mathfrak{a}$ und $a'n$ auf die beiden Coordinatenaxen mit den Fusspunkten $\mathfrak{a}$ und n, so sind deren Längen gleich v'' und p''. Die Strecke, welche O mit n verbindet, ist gleich $\sqrt{l^2+v''^2}$.

Schneidet On den aus O beschriebenen Kreis in f und die durch f zu DD gezogene Normale $\overline{fg}$ DD in g, so folgt:

$$gb' : nb' = 1 : On$$

oder

$$gb' : v'' = 1 : \sqrt{l^2+v''^2},$$

woraus

$$gb' = \frac{v''}{\sqrt{l^2+v''^2}}.$$

Verbindet man $\mathfrak{a}$ mit g und errichtet in g zu $\overline{\mathfrak{a}g}$ das Perpendikel gq, welches a_0b' in q schneidet, so wird

$$b'q = \frac{\overline{gb'}^2}{\mathfrak{a}b'} = \frac{\left(\frac{v''^2}{l^2+v''^2}\right)}{p''} = \frac{1}{\operatorname{tg}\lambda}.$$

Wird von a'' auf DD das Perpendikel $a''E$ und auf dieses von C das Loth CD_1 mit D_1 als Fusspunkt gefällt, wird von dem letzteren auf dem ersten Perpendikel eine Strecke D_1E aufgetragen, gleich und gleichgerichtet mit $b'q$; wird schliesslich C mit E verbunden: so ist der Winkel GCE'' laut 16) gleich dem Winkel λ, und der Punkt J, in welchem DD von CE geschnitten wird, ist der momentane Wendepol.

Der durch die Punkte C, G, J bestimmte Kreis, der (C) in C berührt, ist der Wendekreis. (Schell, pag. 454.)

Für die Krümmungsmittelpunkte von Enveloppen, welche ein System von Geraden einhüllen — und als eine solche ist die Contourcurve einer jeden Regelfläche aufzufassen — lehrt die Kinematik folgenden Satz (Schell, pag. 467):

„Die Krümmungsmittelpunkte der Enveloppen, welche die Geraden eines beweglichen Systems erzeugen, liegen für eine gegebene Lage des Systems sämmtlich auf einem Kreise, welcher die Curve der Momentancentra in dem der betreffenden Lage des Systems

entsprechenden Momentancentrum berührt, mit dem Wendekreise dieser Lage von gleicher Grösse ist, aber mit ihm auf entgegengesetzten Seiten der Tangente der Curve der Momentancentra liegt, somit mit dem „Wendekreise der umgekehrten Bewegung" identisch ist."

Weil CJ den Durchmesser unseres ursprünglichen Wendekreises und zugleich die in C zu (C) errichtete Normale bedeutet, so erhielten wir den „Wendekreis der umgekehrten Bewegung", wenn wir von C aus auf die Verlängerung von CJ über C hinaus die Strecke $CJ_1 = CJ$ auftragen und über CJ_1 als Durchmesser einen Kreis verzeichnen möchten.

Weil anderseits der Krümmungsmittelpunkt auf der Geraden CK liegen muss, so bestimmt sich derselbe als der von dem Punkte C verschiedene Schnittpunkt M des Wendekreises der umgekehrten Bewegung mit CK. Dieser Punkt M ist mithin der der Tangentenlage $a''b''$ entsprechende, oder der dem Contourpunkte K entsprechende Krümmungsmittelpunkt unserer Contourcurve.

Um das Zeichnen des Wendekreises der umgekehrten Bewegung zu umgehen, haben wir es in Fig. 3 vorgezogen, von J auf CK das Perpendikel JN mit dem Fusspunkte N zu fällen.

Dann ist N ein Punkt des ursprünglichen Wendekreises. Wird nun aus C als Mittelpunkt von N aus mit dem Radius CN ein Halbkreis beschrieben, so ist selbstverständlich sein zweiter Endpunkt M der Krümmungsmittelpunkt.

Der geometrische Ort sämmtlicher Krümmungsmittelpunkte gibt endlich die gesuchte Evolute.

Ehe wir zur näheren Besprechung derselben übergehen, ist es angezeigt, die Verzeichnung der Krümmungsmittelpunkte in den Scheiteln der Contourcurve hervorzuheben. Wir verstehen unter Scheitel dieser Curve jeden Punkt, in dem selbe DD berührt. Unserer Auffassung nach übergeht K in einen Scheitel A, wenn φ die Werthe

$$\frac{\pi}{2}, 3\frac{\pi}{2}, \ldots \frac{(2n-1)\pi}{2}$$

annimmt.

Wir wissen aus der eingangs citirten Abhandlung, dass jede durch einen solchen Scheitel normal zu DD gezogene

Gerade die Symmetrieaxe eines Astes der Contourcurve, somit auch ihrer Evolute vorstellt, dass ferner je einem solchen Scheitel A (Fig. 4) ein Momentancentrum C_a entspricht, bestimmt, wenn man in dem entsprechenden Flexionspunkte von Σ'' auf die Flexionstangente ein Perpendikel fällt und dieses mit der Symmetrieaxe in C_a zum Schnitt bringt, so dass die Strecke C_aA gleich wird k tg α. Der aus C_a mit CA von A aus beschriebene Halbkreis endet in M_a, dem Scheitelkrümmungsmittelpunkt. $CM_a = 2k$ tg α.

§. 5.

Die Ableitung der Gleichung der Evolute der Contourcurve der windschiefen axialen Schraubenregelfläche lässt sich aus dem die Construction bildenden Liniencomplex elementar durchführen.

Sei wieder DD zusammenfallend mit der Y-Axe und die durch a_0 hiezu gefällte Normale die X-Axe, $\sphericalangle \varphi$ der variable Parameter, M ein beliebiger Punkt der Evolute mit den Ordinaten x und y (Fig. 3), C das entsprechende Momentancentrum, dessen Abstände von dem Axenpaar die in §. 4 besprochenen Werthe ξ und η haben.

Es ergibt sich

$$x = \xi + \overline{CN} \cos \beta''$$
$$y = \eta + \overline{CN} \sin \beta''.$$

Führt man für ξ und η die Werthe aus §. 4, für CN den Werth $\overline{CJ}.\ \cos(\lambda - \beta'') = \frac{\xi}{\cos\lambda} \cos(\lambda - \beta'')$ ein, drückt man ferner die Winkel β'' und λ durch φ aus (was mittelst der Gleichung $\operatorname{tg} \beta'' = \frac{r}{k} \cos\varphi$ und der Gleichung 15) geschehen kann, nachdem man in der letzteren für v'' und p'' die Werthe 2) und 4) in §. 3 eingesetzt hat), so folgt nach einer einfachen Reduction das Gleichungspaar

$$\left.\begin{aligned} x &= \frac{h}{2\pi r k \sin^3\varphi} \{k^2(1+\sin^2\varphi) + r^2\cos^2\varphi(1+2\sin^2\varphi)\} \\ y &= \left(\frac{h}{2\pi}\varphi + k\right) + \frac{h\cos\varphi}{2\pi k^2 \sin^3\varphi} \{k^2 + r^2\cos^2\varphi(1+\sin^2\varphi)\} \end{aligned}\right\} \quad 17)$$

als analytischer Ausdruck der Evolute der Contourcurve der windschiefen axialen Schraubenregelfläche.

Nach dem, was wir über den Verlauf der Contourcurve selbst wissen, ist eine analytische Discussion ihrer Evolute überflüssig. Rascher und übersichtlicher gelangen wir zum Ziele, wenn wir die Eigenthümlichkeiten dieser Curve, die wir als Enveloppe der der Contourcurve gehörigen Normalen anzusehen haben, aus der Construction derselben herauslesen.

Wir wissen, dass jeder halben Windung, jedem Intervall von φ zwischen den Grenzen $n\pi$ und $(n+1)\pi$ ein Ast der Contourcurve entspricht, dass je zwei aufeinander folgende Äste in Bezug auf DD symmetrisch, aber im Sinne von DD um die halbe Ganghöhe $\frac{h}{2}$ gegen einander verschoben erscheinen. Genau dasselbe gilt demnach für die Evolute. Es reicht mithin die Kenntnis eines Evolutenastes (z. B. entsprechend dem Intervall von φ zwischen den Grenzen o und π) hin, um den Verlauf der ganzen Curve zu beleuchten.

Wir wissen ferner, dass jeder Ast der Contourcurve aus zwei in Bezug auf die durch den Scheitel A des Astes (§. 4) zu DD gefällte Normale symmetrisch gelegenen Halbästen besteht, jeder Halbast einer Viertelwindung, einem Intervall von φ zwischen den Grenzen $2n.\frac{\pi}{2}$ und $(2n+1)\frac{\pi}{2}$ entsprechend, so dass die Kenntniss nur eines Evolutenhalbastes (z. B. entsprechend dem Intervall von φ zwischen o und $\frac{\pi}{2}$) zur Kenntniss der ganzen Evolute hinreicht. Wir wissen endlich, dass während φ von o bis $\frac{\pi}{2}$ wächst, der Winkel, den die Tangente der Contourcurve mit DD einschliesst, continuirlich von dem Werthe β bis zu o^0 abnimmt. Wir schliessen hieraus, dass während desselben Intervalles von φ der Winkel, den die Evolutentangente mit der X-Axe einschliesst, von β bis zu o^0 abnimmt.

In Folge dessen wendet der Halbast, sowie jeder folgende, der durch A gehenden Symmetrieaxe die erhabene Seite zu, da auch x von unendlich bis $\frac{kh}{\pi r} = 2k \operatorname{tg} \alpha$ abnimmt.

Weil die in einem der Scheitel A der Contourcurve errichtete Normale zu DD Symmetrieaxe des Evolutenastes ist, weil selbe überdies als Normale der Contourcurve Tangente an die Evolute sein muss, letztere in der Entfernung $2k$ tg α von A im Punkte M_a berührend, so bildet daselbst der Evolutenast eine Spitze erster Art. Eine solche Spitze entspricht immer den Werthen

$$\varphi = \frac{\pi}{2}, \ 3\frac{\pi}{2} \ . \ . \ . \ (2n+1)\frac{\pi}{2}.$$

Es wurde in §. 1 darauf hingewiesen, dass die Hauptmeridiankanten $\overline{a_0 b_0}$, $\overline{a_1 b_1}$, $\overline{a_2 b_2}$... Asymptoten der Contour sind, dass je ein Paar auf einander folgender Asymptoten, somit Asymptoten eines der Contouräste, jede Hauptmeridiankante eine zwei folgenden Contourästen gemeinschaftliche Asymptote darstellt.

Für jeden Punkt der Contourcurve, in dem dieselbe die unendlich entfernte Gerade schneidet, ist somit die in diesem Punkte errichtete Normale die unendlich entfernte Gerade selbst, der Krümmungsradius unendlich. Somit berührt jeder Ast der Evolute die unendlich entfernte Gerade in zwei Punkten. Von den Asymptoten haben $\overline{a_0 b_0}$, $\overline{a_2 b_2}$ .... $\overline{a_{2n} b_{2n}}$ eine, die Asymptoten $\overline{a_1 b_1}$, $\overline{a_3 b_3}$. ... $\overline{a_{(2n+1)} b_{(2n+1)}}$ die andere Richtung. Schneiden die zu beiden Richtungen errichteten Normalen die unendlich entfernte Gerade in den Fluchtpunkten F_0 und F_1, so folgt:

Jeder Evolutenast berührt die unendlich ferne Gerade in denselben zwei Punkten F_0 und F_1, den Fluchtpunkten der Normalen der beiden Systeme der Hauptmeridiankanten.

Weil die erste Asymptote eines Astes mit der zweiten Asymptote des vorhergehenden Astes der Contourcurve zusammenfällt, beide Äste sich aber der unendlich fernen Geraden von verschiedenen Seiten nähern, weil ferner die erste Hälfte eines Astes mit der zweiten Hälfte des vorhergehenden Astes centralsymmetrisch liegen muss, so dass das Symmetriecentrum S die Verbindungsstrecke AA_1 der beiden Scheitel der Äste halbirt, weil endlich in Folge dessen auch die Evoluten der ersten Hälfte eines Astes und der zweiten Hälfte des vorher-

gebenden Astes in Bezug auf S als Centrum central-syn metrisch liegen müssen, jeder Strahl somit, der einen Punkt d Evolute der ersten Hälfte eines Astes mit S verbindet, die Evolu der zweiten Hälfte des vorhergehenden Astes treffen muss, s bilden die Evoluten der beiden Äste in F_1, beziehungsweise F (als Theile eines Ganzen aufgefasst), keinen Flexionspunk sondern eine Spitze erster Art.

Die Evolute der Contourcurve einer windschiefe axialen Schraubenfläche bildet somit in zwei fixe im Unendlichen liegenden Punkten F_1, F_2 eine Unzah von Spitzen erster Art, die Tangenten daselbst falle alle mit der unendlich fernen Geraden zusammen.

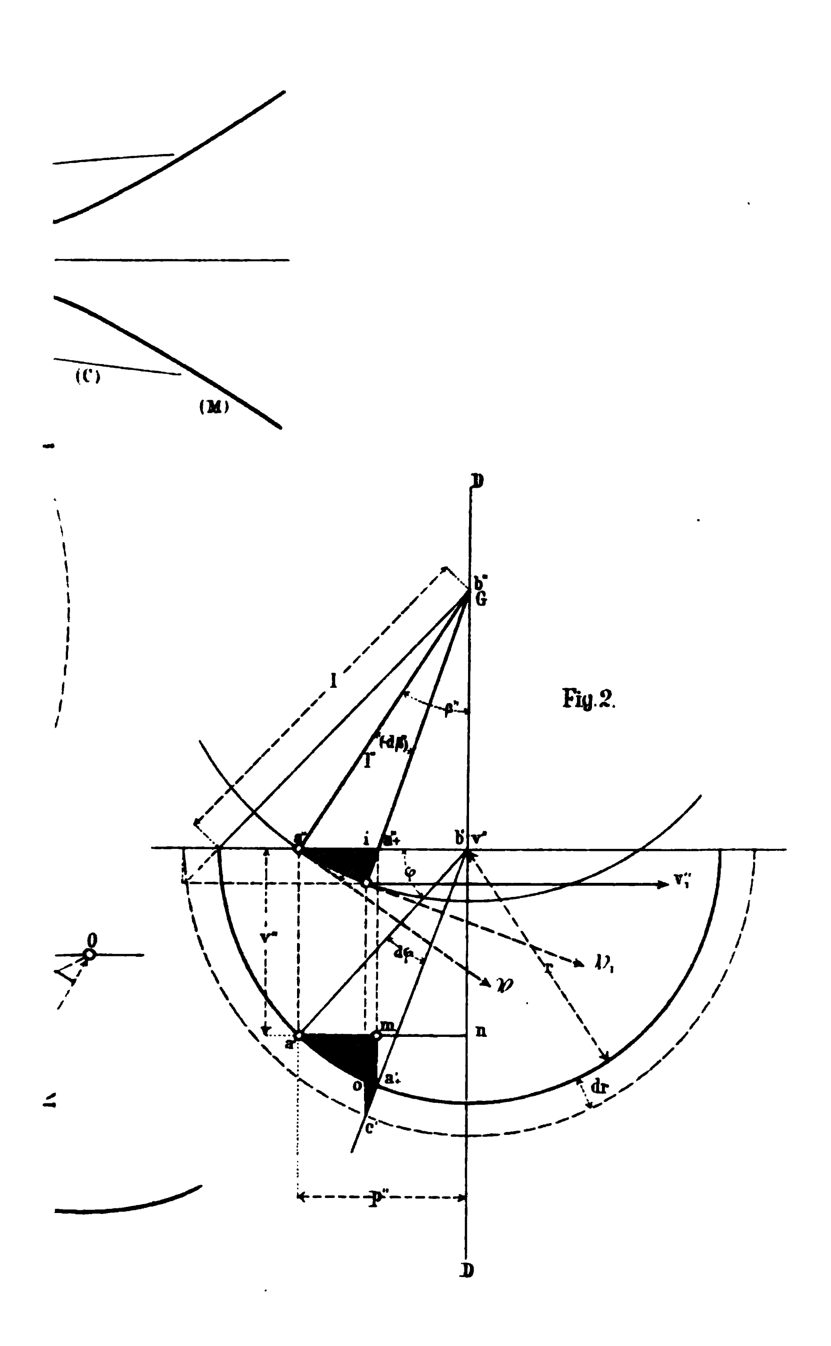
Bezeichnen wir mit M_1, M_2, M_3... die Krümmungsmitte punkte der Contourcurve in den auf einander folgenden Scheitel A_1, A_2, A_3... derselben, so setzt sich die Evolute aus ein unendlichen Anzahl von Halbästen zusammen, die i der Aufeinanderfolge von ihren Endpunkten

$$A_1F_1,\ F_1A_2,\ A_2F_2,\ F_2A_3,\ A_3F_1,\ F_1A_4 \ldots .$$

begrenzt erscheinen.

Es ist selbstverständlich, dass derselbe Gedankengang, d uns zur Evolutenbestimmung der Contour der axialen Schraube fläche bei orthogonaler Projection derselben führte, zur Lösu desselben Problems für orthogonal- und klinogonal-axonometrisc Darstellung derselben Fläche führen müsste.

Ebenso wird es jedem Fachmann einleuchten, wie man b Contourbestimmung windschiefer Flächen, welche wenigstens Ei geradlinige Leitlinie (die an die Stelle von DD zu treten hätt zulassen, vorgehen könnte, um die Krümmungsmittelpunkte, son die Evolute der Contour zu verzeichnen. Die Methode, welc hier an einer eminent typischen Contourcurve vorgeführt wurd dürfte, entsprechend vertieft und ausgebildet, die Untersuchu der Krümmungsverhältnisse der Contourcurven ganzer Grupp von Flächengebilden, in erster Reihe wohl der windschief Flächen, der Construction zugänglich machen.



Druck v. J. Barth in Wien.

Über die Einwirkung von Chlor auf Crotonaldehyd.

Von Dr. S. Zeisel.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. A. Lieben.)

Die vor einiger Zeit von Lieben und Zeisel[1] bewerkstelligte Synthese des Butyrchlorals aus α-Monochlor- und α-Crotonaldehyd hat die Frage angeregt, ob diese Verbindung auch aus Crotonaldehyd durch Einwirkung von Chlor entstehen könne und, wenn nicht, in welchem Sinne dieser Aldehyd durch Chlor überhaupt verändert würde.

Es war a priori anzunehmen, dass sich vorerst zwei Atome Chlor additionell mit einem Molekül Crotonaldehyd zu α-β-Dichlorbutyraldehyd vereinigen würden. In diesem sollte ein Wasserstoffatom durch Chlor substituirt werden. Es liess sich indess nicht vorhersehen, welche relative Stellung diesem zuletzt eingetretenen Chloratome im Moleküle zukommen würde. Je nachdem der Eintritt desselben in der α-, β- oder γ-Stellung oder endlich im Formyl selbst erfolgte, konnten entstehen $CH_3.CHCl.CCl_2.CHO$ Butyrchloral, $CH_3.CCl_2.CHCl.CHO$ oder $CH_2Cl.CHCl.CHCl.CHO$, zwei noch unbekannte Trichlorbutyraldehyde oder endlich $CH_3.CHCl.CHCl.COCl$ α-β-Dichlorbutyrylchlorid.

Nach den allerdings geringen Erfahrungen, welche über das Verhalten der Aldehyde der Fettreihe vorliegen, schien die zuletzt angeführte Möglichkeit am wenigsten wahrscheinlich.

Die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Versuche zeigen jedoch, dass die Einwirkung von Chlor auf Croton-

[1] Monatshefte f. Chemie, 1883, 531.

aldehyd in Wirklichkeit keinen anderen als diesen am wenigsten erwarteten Verlauf nimmt.

Als ich Chlor in der Kälte und im Dunkeln auf Crotonaldehyd einwirken liess, konnte ich leicht constatiren, dass eine additionelle Vereinigung beider Substanzen stattgefunden. Es war keine Chlorwasserstoffentwicklung zu bemerken. Die Gewichtszunahme des Crotonaldehyds entsprach dem Verhältnisse: C_4H_6O zu Cl_2.

Die nun ohne Kühlung, zuletzt bei 100° fortgesetzte Einwirkung ergab eine Verbindung der Formel $C_4H_5Cl_3O$, also von derselben empirischen Zusammensetzung, wie sie dem Butyrchloral zukömmt. Dass in dieser Substanz das Chlorid der α-β-Dichlorbuttersäure vorlag, folgt mit genügender Evidenz aus ihrem Verhalten gegen Wasser und gegen Methylalkohol. Mit dem ersteren setzt sie sich in Chlorwasserstoff und Dichlorbuttersäure um, mit dem letzteren zu Salzsäure und Dichlorbuttersäuremethyläther. Die in dieser Dichlorbuttersäure enthaltenen zwei Chloratome können keine anderen sein als die zum Crotonaldehyd addirten; sie müssen sich daher in der α-β-Stellung befinden. Dies folgt auch daraus, dass es mir möglich war, die Dichlorbuttersäure in α- und β-Monochlorcrotonsäure überzuführen.

Der aus dem Crotonaldehyd entstandene α-β-Dichlorbutyraldehyd verhält sich demnach gegen Chlor analog dem Benzaldehyd. Hier wie dort tritt das Chlor ins Formyl leichter ein als in den mit diesem verbundenen Atomcomplex.

Der zu den nachfolgenden Versuchen verwendete Crotonaldehyd war aus reinem Acetaldehyd vermittels Natriumacetat dargestellt. Er siedete zwischen 98° und 103° C.

In 38·6 Grm. desselben wurde mit Wasser gewaschenes und vermittelst Schwefelsäure getrocknetes Chlorgas eingeleitet, bis die farblos gewordene, ursprünglich gelbe Flüssigkeit eben die Chlorfarbe anzunehmen begann. Der Crotonaldehyd wurde während dieser Operation mit Eis gekühlt und vor Licht geschützt. Das Chlor wurde vollständig absorbirt. Eine Entwicklung von Chlorwasserstoff war nicht zu bemerken.

Als durch den erwähnten Farbenwechsel nach etwa vierstündiger Einwirkung die Beendigung der Chloraddition angezeigt

worden war, hatte sich das Gewicht des Crotonaldehyds um 39·1 Grm. vermehrt, gegenüber einer erwarteten Zunahme von 39·2 Grm. Hierauf wurde das Einleiten von Chlor in den gebildeten — nun nicht mehr gekühlten — Dichlorbutyraldehyd im Tageslichte fortgesetzt. Im späteren Verlaufe der Einwirkung wurde auf dem Wasserbade erhitzt. Zur Vermeidung von Verlusten wurde die sich nun reichlich entwickelnde Chlorwasserstoffsäure durch einen Rückflusskühler abgeleitet. Der Kolben wurde von Zeit zu Zeit gewogen und die Einwirkung des Chlors sistirt, als die neue Gewichtszunahme 17·4 Grm. betrug. Die Gleichung $C_4H_6Cl_2O + Cl_2 = C_4H_5Cl_3O + HCl$ lässt eine Zunahme von 18·8 Grm. erwarten.

Bei einem zweiten Versuche nahmen 26·7 Grm. Crotonaldehyd um 26·2 Grm. und weiterhin um 12·9 Grm. zu statt der berechneten 26·9 und 13·5 Grm.

Nach öfter wiederholter fractionirter Destillation gingen circa zwei Drittel des Rohproductes zwischen 160—162° über. Der Rest vertheilte sich hauptsächlich auf die Fractionen 157—160°, 162—165°, welche sich in ihrem Chlorgehalte nur wenig von der Hauptfraction unterschieden und auf einen nach der ersten Destillation verbliebenen über 170° siedenden, etwas ansehnlicheren Rückstand, offenbar chlorreichere Substitutionsproducte des Butyraldehyds enthaltend.

Die Hauptfraction ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

1. 0·3634 Grm. der Substanz lieferten mit CaO geglüht 0·8977 Grm. AgCl entsprechend 0·2220 Grm. Cl.

2. 0·2063 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten 0·5106 Grm. AgCl entsprechend 0·1263 Grm. Cl.

3. 0·371 Grm. Substanz lieferten, mit CuO verbrannt, 0·3827 Grm. CO_2 entsprechend 0·10438 Grm. C und 0·0983 Grm. H_2O entsprechend 0·01092 Grm. H.

4. 0·2915 Grm. Substanz lieferten, mit CuO verbrannt, 0·2982 Grm. CO_2 entsprechend 0·08133 Grm. C und 0·0788 Grm. H_2O entsprechend 0·00875 Grm. H.

In Procenten:

	Gefunden				Berechnet für $C_4H_5Cl_3O$
	I	II	III	IV	
C....	—	—	28·13	27·90	27·36
H ...	—	—	2·94	3·00	2·86
Cl ...	61·10	61·23	—	—	60·65

Das Präparat besass demnach annähernd die Zusammensetzung eines dreifach gechlorten Butyraldehyds.

Zur vollständigen Reinigung wurde die fractionirte Destillation im Vacuum bei 30 Mm. Druck fortgesetzt. Der weitaus grösste Theil wurde endlich als unter diesem Drucke zwischen 67·5—71° C. siedend erhalten.

Die Analyse ergab nun befriedigende Zahlen. Nur der Chlorgehalt blieb noch etwas zu hoch. Dies dürfte auf eine geringe Verunreinigung der Substanz mit Chloriden höher gechlorter Buttersäuren zurückzuführen sein, welche durch Destillation nicht zu entfernen sind, weil ihr Siedepunkt möglicherweise dem des analysirten Chlorids sehr nahe liegt. Wenigstens siedet Judsons[1] Trichlorbutyrylchlorid aus Butyrchloral bei 162—166°, also fast genau bei derselben Temperatur wie mein Product, und es ist — um einen analogen Fall herbeizuziehen — bekannt, dass die Siedepunkte der einfach, zweifach und dreifach gechlorten Acetylchloride sehr nahe bei einander liegen.

Die Zahlen, die ich nun bei der Analyse erhielt, sind:

1. 0·1958 Grm. Substanz lieferten, mit CaO geglüht, 0·4844 Grm. AgCl entsprechend 0·11983 Grm. Cl.
2. 0·3967 Grm. Substanz lieferten, mit CuO verbrannt, 0·3994 Grm. CO_2 entsprechend 0·10893 Grm. C und 0·106 Grm. H_2O entsprechend 0·01178 Grm. H.
3. 0·3512 Grm. Substanz lieferten, mit CuO verbrannt, 0·3501 Grm. CO_2 entsprechend 0·9548 Grm. C und 0·0923 Grm. H_2O entsprechend 0·01027 Grm. H.

---

[1] Bericht d. deutschen chem. G. III. 787.

In Procenten:

	Gefunden			Berechnet für $C_4H_5Cl_3O$
	I	II	III	
C....	—	27·46	27·19	27·36
H....	—	2·97	2·92	2·86
Cl....	61·18	—	—	60·65

Die Reinigung der Substanz wird — besonders wenn man bei gewöhnlichem Drucke destillirt — dadurch sehr erschwert, dass sie die Korkstopfen ausserordentlich rasch zerstört. Nachdem der Säurechloridcharakter der Substanz erkannt war, wurde mir auch klar, warum auch bei noch so wiederholter Destillation immer ein kleiner höher siedender Rückstand im Kölbchen verblieb: theils durch die Luftfeuchtigkeit, theils durch die Einwirkung auf den Stopfen hat sich immer eine kleine Menge Dichlorbuttersäure gebildet. Beim Destilliren im Vacuum macht sich dieser Übelstand weit weniger fühlbar. Aus dem genannten Grunde war der Siedepunkt auch der reinsten Substanz, die ich in Händen hatte, nicht vollkommen constant.

Dieses so gewonnene reine α-β-Dichlorbutyrylchlorid ist eine farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit, von penetrantem, höchst widerlichen Geruche. Ihr Dampf greift die Schleimhäute heftig an. Bei auf 0° reducirtem Barometerstande von 747 Mm. siedete die Verbindung bei 163·3—164·3° C. corr. (Betrag der Correctur für den herausragenden Quecksilberfaden 3·2°).

α-β-**Dichlorbuttersäure.** Bringt man das Chlorid mit Wasser zusammen, so sinkt es als ein schweres Öl zu Boden; im Wasser ist sofort freie Chlorwasserstoffsäure nachzuweisen. Trotzdem wird die Substanz von Wasser nur sehr langsam verändert. Erst nach mehr als einer Woche ist, selbst bei öfterem Schütteln, der penetrante Geruch des Chlorids verschwunden und ein angenehmer obstartiger an dessen Stelle getreten. Das Volum des Öles verändert sich, wenn nicht viel Wasser angewendet wird, dabei nicht auffallend.

Etwas rascher, aber immerhin nicht schnell, erfolgt die Umwandlung, wenn dem Wasser Natriumbicarbonat in geringem Überschusse hinzugefügt wird. Das Carbonat braucht nicht ganz

gelöst zu sein. Bei öfterem Umschütteln verschwindet allmälig das Öl unter Kohlendioxydentwicklung. 11 Grm. annähernd reines Chlorid hatten sich beispielsweise in sechs Tagen bis auf einen sehr kleinen Rest von fremdartigem Geruche in der Carbonatlösung vollkommen gelöst. Die Flüssigkeit wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und das Ausschütteln nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fortgesetzt. Der Äther entzog der sauern Flüssigkeit die gebildete organische Säure, welche nach dem Abdestilliren des Äthers und Abdunsten seiner letzten Antheile als ein angenehm äpfelartig riechendes, öliges Liquidum hinterblieb. Das Öl enthielt eine beträchtliche Menge Wasser gelöst, welches im Vacuumdestillationsapparate bei allmälig bis auf 100° gesteigerter Temperatur entfernt wurde. Nach Entfernung des Wassers und nach dem Erkalten fing die noch im Siedekölbchen befindliche Säure alsbald zu krystallisiren an und wurde rasch vollkommen fest. Die Säure ging bei der nachfolgenden Destillation unter einem Drucke von 27 Mm. fast vollständig zwischen 132—133° C. corr. über. (Correctur für den herausragenden Quecksilberfaden 2·5°.) Das Destillat erstarrte theilweise schon im Kühlrohre.

Zur Analyse wurde der in der Vorlage befindlichen Krystallmasse ein Theil entnommen, zwischen Papier wiederholt scharf abgepresst und mehrere Tage über Schwefelsäure stehen gelassen. Die Analyse ergab die durch die Formel $C_4H_6Cl_2O_2$ geforderten Werthe.

1. 0·3228 Grm. Substanz verbrauchten, mit Kalk geglüht und nach Volhard titrirt, 42·7 CC. Silberlösung vom Titre 0·003431 Grm. Cl entsprechend 0·1465 Grm. Cl.
2. 0·2126 Grm. Substanz lieferten, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0·2349 Grm. CO_2 entsprechend 0·06406 Grm. C und 0·0796 Grm. H_2O entsprechend 0·00884 Grm. H.

In Procenten:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_4H_6Cl_2O_2$
C....	—	30·13	30·59
H....	—	4·16	3·83
Cl ...	45·38	—	45·19

Der Schmelzpunkt dieser analysirten α-β-Dichlorbuttersäure lag zwischen 57° und 59° C. Die geschmolzene Verbindung erstarrte zu nadel- und prismenförmigen Krystallen.

Eigenthümlich ist das Verhalten gegen Wasser. Bringt man davon wenige Tropfen zu der festen Säure, so zerfliessen die Krystalle zu einer dicklichen klaren Flüssigkeit. Jeder neu hinzukommende Tropfen Wasser bewirkt eine Trübung, die beim Umschütteln wieder verschwindet. Fährt man mit dem Wasserzusatze fort, so gelangt man an einen Punkt, wo die Trübung sich erhält, worauf bei weiterem Wasserzusatze die Säure oder ein Hydrat derselben als schweres Öl abgeschieden wird, welches sich in mehr Wasser schwierig löst. Das Öl erstarrt über Schwefelsäure zu Krystallen, die den ursprünglichen Schmelzpunkt 57—59° C. zeigen. Durch dieses Verhalten ist erklärt, warum bei der beschriebenen Darstellung die Säure zuerst ölig erhalten wird.

Versetzt man eine wässerige Emulsion der Säure mit Silbernitrat, so scheidet sich ihr Silbersalz als körniger, anscheinend krystallinischer Niederschlag aus. Für die Analyse wurde es jedoch durch Fällung der neutralen Ammoniumsalzlösung der Säure vermittelst Silbernitrat als weisser Niederschlag erhalten, der abgesaugt, gewaschen, abgepresst und im Vacuum getrocknet bei gelindem Glühen die durch die Formel $C_4H_5Cl_2O_2Ag$ geforderte Menge Chlorsilber hinterliess.

0·1565 Grm. Substanz lieferten 0·0851 Grm. AgCl entsprechend 0·06405 Grm. Ag oder 40·93% Ag, während die Formel $C_4H_5Cl_2O_2$ Ag 40·90% Silber verlangt.

Das α-β-dichlorbuttersauere Silber ist — wie ja auch seine Bildung aus freier Säure und Silbernitrat zeigt — in verdünnter Salpetersäure schwer löslich. Concentrirte löst es leicht und fast klar. War jedoch das Salz vorher mit Wasser gekocht worden, so hinterbleibt nach Zusatz von concentrirter Salpetersäure Chlorsilber ungelöst.

Das Bariumsalz ist amorph und in Wasser sehr leicht löslich. Es wurde durch Neutralisiren der Säure mit gefälltem Bariumcarbonat in der Kälte und Abdunsten im Vacuum als weisse gummiartige Masse erhalten.

Mit der Lösung dieses Bariumsalzes gab verdünnte Eisenchloridlösung einen fleischfarbigen Niederschlag, der sich beim Kochen zu einem rothbraunen Harze zusammenballte, Bleinitrat eine harzige, weisse, beim Kochen unter Wasser schmelzende Fällung, Quecksilberchlorid in der Kälte eine Trübung, beim Kochen eine stärkere weisse Ausscheidung, die sich beim Erkalten nicht wieder löste und bei Zusatz von Ammoniak grau wurde.

Als die α-β-Dichlorbuttersäure bei gewöhnlichem Drucke destillirt wurde, entwickelte sich, während die Verbindung zwischen 212° und 216° C. überging, etwas Salzsäure. Das Destillat erstarrte nur zum Theile. Der Schmelzpunkt der daraus isolirten festen chlorhältigen Säure war nur um 4—5° höher als der der ursprünglichen Substanz. Wenn demnach durch diese einmalige Destillation die Dichlorbuttersäure sich zum Theil in ein Gemisch von α- und β-Monochlorcrotonsäure umgewandelt hat, so war der Betrag dieser Veränderung jedenfalls kein grosser.

Friedrich[1] hat α-β-Dichlorbuttersäure durch Addition von Chlor und Crotonsäure erhalten. Er beschreibt sie als eine zähe, auch über Schwefelsäure nicht erstarrende Flüssigkeit, die sich, bei gewöhnlichem Drucke mehrfach destillirt in ein Gemisch von α- und β-Monochlorcrotonsäure verwandelt und sich selbst unter vermindertem Drucke nicht unzersetzt destilliren lässt.

Diese Angaben weichen von den meinen nicht unerheblich ab. Ich glaube indess für die Reinheit meines Präparates, die Constanz des Siedepunktes unter vermindertem Drucke und die Analysenergebnisse anführen zu dürfen. Bei Friedrich's Säure erscheint eine, vielleicht nicht zu vernachlässigende Verunreinigung mit Rücksicht auf ihre Darstellungsweise und der dabei beobachteten Erscheinungen nicht ausgeschlossen. Bei der Einwirkung von Chlor auf Crotonsäure wurde von Friedrich Chlorwasserstoffentwicklung bemerkt. Er hält aber eine etwa eingetretene weitergehende Substitution für unwahrscheinlich, da „die Gewichtszunahme nicht einmal der theoretisch aufnehmbaren Menge Chlor entsprach und dieselbe beim weiteren Ein-

---

[1] Ann. d. Ch. u. Ph. 219, 372.

leiten unter Verdünnen mit Schwefelkohlenstoff oder Erwärmen nicht vergrössert wurde." In Bezug auf diesen Punkt bin ich anderer Meinung. Es kann recht wohl unter den von Friedrich beschriebenen Versuchsumständen die Wirkung des Chlors auf Crotonsäure eine doppelte sein: ein Theil des Chlors kann addirt werden, ein anderer Theil desselben kann substituirend wirken. Durch die Substitution würde Chlorwasserstoff gebildet, von dem aber bloss ein Theil zur Beobachtung zu kommen braucht, weil der andere sich zu noch unveränderter Crotonsäure addirt haben kann, um Monochlorbuttersäure zu bilden. Die durch Substitution gebildete Monochlorcrotonsäure kann selbstverständlich noch Chlor addiren und Trichlorbuttersäure bilden. Eine einfache Überlegung zeigt nun, dass das Einwirkungsproduct von Chlor und Crotonsäure bis zur Hälfte der Menge der angewandten Säure sich einerseits in Trichlorbuttersäure, anderseits in Monochlorbuttersäure umwandeln könnte, ohne dass die Gewichtszunahme von der für die Addition von Chlor und Crotonsäure berechneten zu differiren brauchte. Der blosse Umstand, dass in Friedrich's Falle diese theoretische Gewichtszunahme nicht überschritten wurde, ist demnach kein Kriterium für die Reinheit der von ihm dargestellten α-β-Dichlorbuttersäure und andere beizubringen, hat er nicht versucht.

Monochlorcrotonsäuren aus α-β-Dichlorbuttersäure. Wenn auch die von mir dargestellte Dichlorbuttersäure sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke etwas resistenter zu verhalten schien als die Friedrich'sche, war es doch nicht schwer, sie durch Zusammenbringen mit überschüssiger Kalilauge schon in der Kälte in ein Gemisch von α- und β-Monochlorcrotonsäure überzuführen.

Als sie in überschüssiger Kalilauge gelöst, nach einigem Stehen mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt wurde, hinterliess dieser nach dem Abdestilliren eine krystallinische Substanz, welche abgepresst, aus Benzin, dann nochmals aus Wasser umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 87—98° C. und den Chlorgehalt der Monochlorcrotonsäure besass.

0·251 Grm. Substanz, mit CaO geglüht und nach Volhard titrirt, verbrauchten 21·7 CC. Silberlösung vom Titre 0·003431 Grm.

Cl entsprechend 0·0744 Grm. Cl oder 29·64% Cl, während die Formel $C_4H_5ClO_2$ 29·44% Cl fordert.

Friedrich hat für das durch Erhitzen von (unreiner?) α-β-Dichlorbuttersäure erhaltene Gemenge von α- und β-Chlorcrotonsäure den Schmelzpunkt 89·5—95° C. beobachtet. Nach dem Erhitzen mit überschüssiger Kalilauge hat er daraus α-Chlorcrotonsäure vom Schmelzpunkte 97·5° erhalten können.

Offenbar hatte ich es mit demselben Gemenge der beiden Chlorcrotonsäuren zu thun. Nach dreistündigem Erhitzen von 0·5 Grm. des Säuregemisches mit überschüssiger 10%iger Kalilauge auf dem Wasserbade, Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, Ausschütteln mit Äther u. s. w. erhielt ich eine Säure vom Schmelzpunkte 97—98° C. und dem Chlorgehalte der Monochlorcrotonsäure, deren Schmelzpunkt sich weder durch nochmaliges Erhitzen mit Kalilauge, noch durch Umkrystallisiren änderte — also reine α-Chlorcrotonsäure.

0·1521 Grm. Substanz, mit CaO geglüht und nach Volhard titrirt verbrauchten 13·2 CC. Silberlösung vom Titre 0·003431 Grm. Cl entsprechend 0·0453 Grm. Cl oder 29·79% Cl.

Das Gemenge derselben Chlorcrotonsäuren hatte ich übrigens schon im ersten Stadium der Untersuchung direct aus dem Chlorid $C_4H_5Cl_3O$ erhalten, das ich damals noch für einen Aldehyd angesehen und, um es in dieser Richtung mit dem Butyrchloral und Natterer's Trichlorbutyraldehyd zu vergleichen, mit überschüssiger Kalilauge zusammengebracht hatte. Die Verbindung hatte sich unter freiwilliger Erwärmung und fast ohne Färbung vollkommen gelöst, worauf in der schon erwähnten Weise die gemengten Chlorcrotonsäuren mit allen bereits beschriebenen Eigenschaften abgeschieden werden konnten.

α-β-**Dichlorbuttersäuremethyläther.** Nachdem ein Vorversuch gezeigt hatte, dass das Chlorid $C_4H_5Cl_3O$ auf Methylalkohol unter spontaner Erwärmung und Entwicklung von Chlorwasserstoff einwirkte, wurden 8·3 Grm. Dichlorbutyrylchlorid in 6 Grm. Methylalkohol unter Kühlung eintropfen gelassen und das gebildete Product durch Zusatz von Wasser als ein schweres Öl, von angenehmem Obstgeruche abgeschieden. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium betrug dessen Menge 6·7 Grm. Es ging bei 28 Mm. Druck voll-

kommen unzersetzt zwischen 82·7—85·7° C. corr. über. (Correctur für den herausragenden Quecksilberfaden 0·7°.) Das Product einer zweiten Darstellung siedete im Vacuum bei derselben Temperatur, bei gewöhnlichem Drucke unter geringer, durch Salzsäurebildung erkennbarer Zersetzung bei 174—180°.

Das im Vacuum destillirte Präparat ergab bei der Analyse für die Formel $C_5H_8Cl_2O_2$ passende Werthe.

1. 0·1937 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht und nach Volhard titrirt, verbrauchten 23·4 CC. Silberlösung vom Titre 0·003431 Grm. Cl entsprechend 0·0803 Grm. Cl.
2. 0·1533 Grm. Substanz ergaben mit Bleichromat verbrannt 0·1953 Grm. CO_2 entsprechend 0·05327 Grm. und 0·0656 Grm. H_2O entsprechend 0·00729 Grm. H.

In Procenten:

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_8Cl_2O_2$
	I	II	
C....	—	34·68	35·10
H....	—	4·75	4·69
Cl ...	41·45	—	41·42

Dass der analysirte Körper wirklich der Methyläther der Dichlorbuttersäure war, bestätigte auch die Methoxylbestimmung:[1]

0·1526 Grm. Substanz lieferten 0·2056 Grm. AgJ entsprechend 17·79% Methoxyl gegenüber den durch die Formel $C_4H_5Cl_2O(OCH_3)$ geforderten 18·14%.

Der Äther zeigte auf Wasser von 4° C. bezogen, die Dichte 1·2809 bei 0° C., 1·2614 bei 18·3° C. und 1·2355 bei 41·1° C.

Am Schlusse der anfangs citirten Abhandlung wird von Lieben und Zeisel die Bildung des Butyrchlorals aus Acetaldehyd durch die von ihnen experimentell nachgewiesene additionelle Vereinigung von α-Monochlorcrotonaldehyd mit Chlor zu eben dieser Verbindung in befriedigender Weise erklärt und zugleich gezeigt, dass der Chlorcrotonaldehyd durch Conden-

[1] Die Bestimmung war mit einer durch die Flüchtigkeit der Verbindung bedingten Modification, auf die ich in einer demnächst zu veröffentlichenden Notiz zurückkommen werde, nach dem in den Monatsheften für Chemie 1885, pag. 989 mitgetheilten Verfahren ausgeführt.

sation von Acetaldehyd mit Monochloracetaldehyd entstehen kann. Der Annahme, dass Monochlorcrotonaldehyd durch Einwirkung von Chlor auf Crotonaldehyd gebildet werden könne, standen damals bloss theoretische Bedenken und die eine Thatsache entgegen, dass Crotonaldehyd unter den Producten der Einwirkung von Chlor auf Acetaldehyd bis nun nicht aufgefunden werden konnte. Dementsprechend durfte diese Möglichkeit bloss als wenig wahrscheinlich hingestellt, aber nicht mit voller Sicherheit für unzulässig erklärt werden. Indem ich nun gezeigt habe, dass durch die Einwirkung von Chlor auf Crotonaldehyd weder Monochlorcrotonaldehyd noch Butyrchloral entstehen, sondern das dem letzteren — allerdings nicht im engeren Sinne — isomere α-β-Trichlorbutyrylchlorid, ist die Frage nach der Bildungsweise des Trichlorbutyraldehyds aus Acetaldehyd zum Abschlusse gebracht.

Erstarrung des Fluorwasserstoffs und des Phosphorwasserstoffs, Verflüssigung und Erstarrung des Antimonwasserstoffs.

Von Dr. K. Olszewski,
Professor an der Universität Krakau.

Fluorwasserstoff.

Wasserfreier Fluorwasserstoff wurde für diese Versuche durch Erhitzen von geschmolzenem Wasserstoffkaliumfluorid in einer Platinretorte erhalten und in einer mit Eis und Kochsalz gekühlten Platinvorlage verflüssigt. Wenn auch auf obige Weise dargestellter, vollkommen wasserfreier HFl auf das Glas nicht einwirkt, so konnte ich dennoch den Erstarrungsversuch in einer gewöhnlichen Glasröhre nicht ausführen, weil die geringste Menge Feuchtigkeit, welche der HFl begierig aus der Luft anzieht, ihm diese Eigenschaft ertheilt. Ich überzog deshalb die Glasröhre inwendig mit einer dünnen Paraffinschichte, auf welche HFl nicht einwirkt. Solch' eine Röhre ist noch genug durchsichtig, um sehen zu können, was inwendig vorgeht. Zur Controle der Resultate wurde gleichzeitig ein zweiter Versuch in einer Bleiröhre ausgeführt. In beide Röhren, welche mit ihren zugeschmolzenen Enden in flüssiges Äthylen tauchten, wurde je ein Paar Cubikcentimeter flüssigen Fluorwasserstoffs eingegossen.

Der in die Bleiröhre eingegossene HFl erstarrte bei —102°5 in wenigen Secunden, so dass ein früherhin in die Röhre eingesenkter Platindraht fest angehalten wurde; in der Glasröhre erhielt sich der HFl etwas länger als farblose durchsichtige Flüssigkeit, wohl in Folge einer schlechteren Wärmeleitung des Glases und des Paraffins — erstarrte jedoch bald ebenfalls zu einer krystallinischen, durchscheinenden Masse, welche bei weiterer Erniedrigung der Temperatur weiss und undurchsichtig wurde. Als durch Hinzugiessen von Äther die Temperatur des Äthylens sich bis —92°3 erhöhte, begann der feste Fluorwasser-

stoff in beiden Röhren zu schmelzen. Mehrere zu demselben Zwecke wiederholte Versuche ergaben mit den obigen übereinstimmende Resultate.

Phosphorwasserstoff.

Ich erhielt Phosphorwasserstoff von der Zusammensetzung PH_3 zu meinen Versuchen aus Jodphosphonium mittelst Kalilauge, welche Methode bekanntlich das reinste Gas liefert. Anfangs entwickelt sich ein nicht selbstentzündlicher PH_3, später aber entzündet sich derselbe in Berührung mit der Luft, welcher Umstand beim Experimentiren mit dem Gase etwas störend ist. Wird der mittelst Chlorcalcium getrocknete PH_3 in eine Glasröhre eingeführt, welche mittelst fester Kohlensäure und Äther bis etwa —78° abgekühlt ist, so verflüssigt er sich gar nicht, sondern entweicht und verbrennt an der Öffnung der Verflüssigungsröhre, erst wenn durch Anwendung einer Luftpumpe die Temperatur der Kältemischung bis etwa —90° erniedrigt wurde, erlöscht die Flamme an der Mündung der Röhre und es sammelt sich gleichzeitig in der Röhre eine farblose Flüssigkeit, welche nicht erstarrt, selbst wenn man die Temperatur der Kältemischung durch fortwährendes Evacuiren bis —110° erniedrigt. Hat man aufgehört zu evacuiren, so erhöht sich die Temperatur der Kältemischung allmählig; wenn dieselbe —85° erreicht, beginnt der flüssige PH_3 sich zu verflüchtigen und verschwindet in kurzer Zeit gänzlich aus der Röhre, ohne jedoch zu kochen. Die Siedetemperatur des PH_3 liegt nun zwar ganz in der Nähe von —85°; da aber das Wasserstoffthermometer in die Kältemischung und nicht in den flüssigen PH_3 tauchte, konnte diese Bestimmung der Siedetemperatur auf vollkommene Genauigkeit nicht Anspruch machen.

Da der Phosphorwasserstoff bei obigen Versuchen unter Anwendung fester Kohlensäure und Äther nicht erstarrte, so gebrauchte ich beim folgenden Versuche flüssiges Äthylen als Kältemittel. In einer durch flüssiges Äthylen gekühlten Röhre (—102°5) verflüssigt sich der PH_3 mit grosser Leichtigkeit. Bei weiterer Erniedrigung der Temperatur des Äthylens durch Evacuiren beginnt der PH_3 zu erstarren, sobald die Temperatur bis —133°5 herabgesetzt wird, indem er sich in eine weisse, krystallinische, etwas durchscheinende Masse verwandelt, welche

bei —132°5 wieder zu schmelzen anfängt. Mehrere Bestimmungen des Schmelzpunktes gaben übereinstimmende Zahlen.

Antimonwasserstoff.

Wenn Antimonwasserstoff bis jetzt noch nicht verflüssigt wurde, so ist der Grund davon nicht in der Schwierigkeit zu suchen, genügend niedrige, zu seiner Verflüssigung nöthige Temperaturen zu erhalten, sondern in der Unmöglichkeit, nach den bisher üblichen Darstellungsmethoden reines Gas zu erhalten.

Die von Capitaine, Lassaigne, Jones, Humpert und Anderen angegebene Methoden liefern eine Mischung von Wasserstoff und Antimonwasserstoff, in welcher die Menge des letzteren nur wenige Procente beträgt. In meinen Versuchen gelang es mir auch nicht, reineren Antimonwasserstoff zu erhalten; ich gewann vielmehr bald die Überzeugung, dass die Darstellung des reinen Antimonwasserstoffs im gasigen Zustande, wegen der schon bei sehr niedrigen Kältegraden erfolgenden Zersetzung desselben, nicht möglich sei, und dass die einzige Methode, Antimonwasserstoff im reinen Zustande zu erhalten, auf der Erstarrung desselben basirt werden könne.

Zur Darstellung des Antimonwasserstoffs benutzte ich eine aus 2 Theilen reinen Sb und 3 Theilen reinen Zn zusammengesetzte Legierung (etwa 100 Grm. für jeden Versuch), welche, fein gepulvert, in einem geräumigen Kochkolben mit verdünnter Schwefelsäure übergossen wurde. Verwendet man die Legierung in kleinen Stücken, so enthält das sich entwickelnde Gas nur in den ersten Minuten etwas Antimonwasserstoff; nach Verlauf einiger Minuten entweicht aus dem Kolben fast nur reiner Wasserstoff. Durch feines Pulverisiren der Legierung kann man die Entwickelung des SbH_3 bedeutend verlängern.

Das mittelst Chlorcalcium getrocknete Gas wurde in eine in flüssiges Äthylen eingetauchte Glasröhre eingeleitet, wobei das SbH_3 als eine weisse Schneemasse an den Wänden der Röhre erstarrte. Erst nach einer halben Stunde hatte sich eine, wenn auch im Ganzen unbedeutende, doch zur Anstellung der folgenden Versuche genügende Menge angesammelt. In der Siedetemperatur des Äthylens (—102°5) verbleibt der SbH_3 lange Zeit als weisse Schneemasse an den Wänden der Röhre haften;

sobald aber durch Hinzugiessen von Äther die Temperatur des Äthylens allmählig erhöht wird, schmilzt der SbH_3 zu einer farblosen Flüssigkeit. Wird nun die Temperatur des Äthylens durch Evacuiren wieder erniedrigt, so erstarrt der SbH_3 abermals, indem er sich in eine farblose und durchsichtige Eismasse verwandelt. Mittelst eines in das flüssige Äthylen eingetauchten Wasserstoffthermometers trachtete ich die Schmelztemperatur des SbH_3 möglichst genau zu bestimmen. Bei drei Versuchen, welche stets mit neuen Mengen des Gases ausgeführt wurden, erhielt ich die Zahlen —91°1, —91°5 und —92°0. Die aus diesen drei Versuchen erhaltene Mitteltemperatur von —91°5 nehme ich als den Schmelzpunkt des SbH_3 an.

Bei weiterer Erhöhung der Temperatur bekommt der flüssige SbH_3 allmählig eine dunklere Farbe; bald darauf bedecken sich die inneren Wände des Glasröhrchens oberhalb der Flüssigkeit mit einem schwarzen Metallspiegel; fast gleichzeitig wird auch der flüssige SbH_3 selbst in Folge einer Zersetzung schwarz und undurchsichtig. Die Temperatur, bei welcher die Zersetzung des SbH_3 erfolgt, versuchte ich gleichfalls zu bestimmen, ich bekam aber nicht genug übereinstimmende Resultate, indem zwei Bestimmungen mir die Zahlen —65° und —56° lieferten. Jedenfalls erfolgt eine theilweise Zersetzung des SbH_3 schon bei sehr niedrigen Temperaturen; dieser Umstand erklärt uns, warum die bekannten Methoden der Darstellung des SbH_3 stets eine Mischung von H und SbH_3 liefern, in welcher die Menge des letzteren so unbedeutend ist.

Wird die Temperatur des Äthylens durch Hinzugiessen des Äthers noch weiter erhöht, so vergrössert sich auch der Antimonspiegel; indessen verbleibt auch der SbH_3 noch lange im flüssigen Zustande und beginnt erst dann sich zu verflüchtigen und den charakteristischen Geruch zu verbreiten, wenn sich die Temperatur bis —18° gesteigert hat. In drei Versuchen, in welchen ich — mit Benützung eines Schwefelkohlenstoff-Thermometers — die Siedetemperatur des SbH_3 bestimmte, erhielt ich Zahlen, welche von —18° nur wenig differirten. Nach dem Verdampfen des flüssigen SbH_3 bedeckte sich das Verflüssigungsröhrchen in seiner ganzen Länge mit einem starken Antimonspiegel.

Über die Oxydation des Diphenylamins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Von Ernst v. Bandrowski,

an der k. k. Staatsgewerbeschule in Krakau.

Das Verhalten primärer aromatischer Amine bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat ist durch die Arbeiten von Glaser[1], Hogewerff und van Dorp[2] genügend aufgeklärt worden. Es entstehen dabei, wie bekannt, die Azoverbindungen.

Aus secundären Aminen sollten, wenn der Oxydationsprocess analog verlaufen würde, vollständig substituirte Hydrazine nach der Gleichung:

$$2R_2NH + O = H_2O + R_2N.N.R_2$$

entstehen.

Die Versuche mit dem ersten secundären Amin aromatischer Reihe, dem Diphenylamin, ergaben indess ein anderes und wie es mir scheint, beachtenswerthes Resultat, und erlaube ich mir darüber im Folgenden zu berichten.

Diphenylamin wird in alkalischer Lösung von Kaliumpermanganat sehr leicht oxydirt. Nach verschiedenst angestellten Versuchen operirte ich zuletzt laut folgender Vorschrift. Je 10 Grm. Diphenylamin wurden mit je einem Liter zehnprocentiger Natronlauge im Wasserbade erwärmt und allmählich mit je 25 CC. vierprocentiger Kaliumpermanganatlösung versetzt. Die ersten Partien dieser Lösung entfärbten sich langsam, rasch dagegen die spätern;

---

[1] Liebig's Annalen 142, 364.

[2] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 10, 1932, 11, 1202.

nach etwa 32—35 Grm. verbrauchtem Kaliumpermanganat verlangsamte sich die Reaction wieder, bis sie nach etwa 37—39 Grm. zu Ende gelangte. Jede neue Partie der Kamäleonlösung wurde erst nach erfolgter Entfärbung der vorigen hinzugethan.

Während der Reaction machte sich ein starker Isocyangeruch fühlbar, ohne dass es möglich war, den übelriechenden Körper näher zu charakterisiren. In der alkalischen gelbrothen Lösung liessen sich nur Kohlen- und Oxalsäure, und zwar in anscheinend beträchtlichen Mengen nachweisen. Der Braunsteinniederschlag, in welchem stets glänzende krystallinische Flitterchen zu bemerken waren, wurde von der alkalischen Lösung abfiltrirt, mit destillirtem Wasser etwas ausgewaschen, an der Luft getrocknet und schliesslich auf zweifache Art verarbeitet.

Erste Methode: Der Niederschlag wird mit Weingeist einige Male ausgekocht, die alkoholische Lösung durch Destillation eingeengt, in der Winterkälte abgekühlt — wodurch harzige Massen sich absondern — zuletzt mit Wasser im Überschusse versetzt und gelinde erwärmt. Nach einiger Zeit scheidet sich in der Flüssigkeit ein braungelber, flockig krystallinischer Niederschlag aus, während in der Mutterlauge eine chocoladenbraune Trübung hinterbleibt. Der schon durch Weingeist extrahirte Braunsteinniederschlag wird wiederholt mit Äther behandelt. Die ätherische Lösung liefert nach dem Abdestilliren einen amorphen, braunen, harzähnlichen Körper.

Die zweite Methode differirt von der ersten nur durch die umgekehrte Reihenfolge der angewandten Extractionsmittel. Es kann nämlich der Braunsteinniederschlag vorerst durch Äther erschöpft, aus dem Rückstande des ätherischen Extractes der krystallinische, braungelbe Körper durch Weingeist ausgekocht und auf die schon oben angegebene Weise durch Wasser abgeschieden werden. Der in Weingeist nicht lösliche Theil bildet wiederum eine harzähnliche amorphe braune Masse.

Es kamen demnach als Oxydationsproducte des Diphenylamins folgende Körper zum Vorschein: Kohlensäure, Oxalsäure, eine flüchtige nach Isocyan riechende, eine amorphe harzähnliche und eine gelbbraune krystallinische Substanz.

Das amorphe Oxydationsproduct war trotz mannigfach abgeänderter Lösungsmittel nicht in die krystallinische Form zu bringen; es bildete stets eine amorphe harzähnliche braune Masse, löste sich sehr leicht in Äther, Benzol und Chloroform, fast gar nicht in Weingeist und Wasser. Wegen des wenig versprechenden Aussehens wurde der Körper vorläufig nicht weiter untersucht, das Hauptaugenmerk dagegen auf die gelbbraune, krystallinische Substanz gerichtet. Dieselbe, solange aus Weingeist umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant blieb, ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·1789 Grm. Substanz gaben 0·549 Grm. CO_2 und 0·093 Grm. H_2O,
II. 0·2012 Grm. Substanz gaben 0·6152 Grm. CO_2 und 0·1032 Grm. H_2O,
III. 0·1871 Grm. Substanz gaben 0·5723 Grm. CO_2 und 0·093 Grm. H_2O,
IV. 0·2283 Grm. Substanz gaben 21·5 CC. Stickstoff bei $B = 751·9$ $t = 21$,
V. 0·3016 Grm. Substanz gaben 29 CC. Stickstoff bei $B = 749$ $t = 24$,
VI. 0·2759 Grm. Substanz gaben 26·5 CC. Stickstoff bei $B = 734$ $t = 19$,

oder in Procenten

	I	II	III	Im Mittel
C =	83·69	83·39	83·42	83·50
H =	5·77	5·69	5·52	5·66
N =	10·60	10·61	10·65	10·63

wogegen die Formel $C_{18}H_{14}N_2$

C = 83·72
H = 5·42
N = 10·85

verlangt.

Der Körper $C_{18}H_{14}N_2$ bildet braungelbe, spiessige, glänzende Krystalle vom Schmelzpunkte 176—180, löst sich leicht in Äther, Chloroform, Kohlendisulfid, Benzol und sonstigen Kohlenwasser-

stoffen, wenig in kaltem Weingeist, gar nicht in Wasser. Die Lösungen sind dunkelroth gefärbt und erinnern in dieser Beziehung lebhaft an Azobenzol.

Der Körper $C_{18}H_{14}N_2$ zeigt andererseits einige charakteristische Farbenreactionen, an denen es leicht selbst in sehr kleinen Quantitäten erkannt werden kann. Es färbt sich nämlich mit allen unorganischen Säuren in concentrirten Lösungen intensiv fuchsin- bis violettroth, welche Färbung jedoch nicht lange anhält und nach einiger Zeit grünlichgelb wird.

Charakteristisch ist auch die Einwirkung mässig concentrirter Salpetersäure. Bringt man zu einer Probe des Körpers Salpetersäure im Überschusse, so stellt sich vorerst eine prachtvoll fuchsinrothe Färbung ein, sobald jedoch der Körper vollständig gelöst ist, beginnt die Färbung zu erblassen; nach kurzer Zeit ist die Lösung gelb und riecht jetzt penetrant nach Chinon. Thatsächlich konnte dieser Lösung durch Äther ein Körper entzogen werden, der alle so gut kenntlichen Eigenschaften des Chinons besass.

Chinon entsteht auch beim kurzen Erwärmen des Körpers $C_{18}H_{14}N_2$ mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure.

Der Körper $C_{18}H_{14}N_2$ wird sehr leicht reducirt und zwar quantitativ gemäss der Gleichung:

$$C_{18}H_{14}N_2 + H_2 = C_{18}H_{16}N_2.$$

Eine alkalisch alkoholische Lösung des Oxydationsproductes $C_{18}H_{14}N_2$ wurde mit Zinkstaub im Wasserbade erwärmt und nachdem sich dieselbe vollständig entfärbt, in ausgekochtes Wasser filtrirt. Es schied sich ein gelblich bis röthlich gefärbter Niederschlag ab, der aus Weingeist oder Ligroin bis zum festen Schmelzpunkte umkrystallisirt wurde. Sonach ergab die Analyse:

I. 0·2153 Grm. Substanz gaben 0·6526 Grm. CO_2 und 0·1236 Grm. H_2O,

II. 0·1833 Grm. Substanz gaben 0·558 Grm. CO_2 und 0·1045 Grm. H_2O,

III. 0·1842 Grm. Substanz gaben 0·559 Grm. CO_2 und 0·1058 Grm. H_2O,

IV. 0·229 Grm. Substanz gaben 22·25 CC. Stickstoff bei $B = 741·4$ $t = 23$,

oder gefunden

	I	II	III	IV	Im Mittel
C =	82·67	83·02	82·76	—	82·82
H =	6·37	6·33	6·39	—	6·36
N =	—	—	—	10·67	10·67

wogegen die Formel $C_{18}H_{16}N_2$

$$C = 83·07$$
$$H = 6·15$$
$$N = 10·76$$

verlangt.

Der Körper $C_{18}H_{16}N_2$ bildet blättrige, silberglänzende farblose Krystalle, schmilzt bei 127—129° und destillirt bei hoher Temperatur unter nicht geringer Zersetzung.

Er löst sich leicht in warmem Benzol, Toluol, Eisessig, auch Äther und Chloroform, weniger leicht in selbst warmem Alkohol, sehr wenig in Ligroin und so gut wie nicht in verdünnten Säuren. Er liefert weiter einige sehr charakteristische Farbenreactionen und zwar:

Durch concentrirte reine Schwefelsäure wird er farblos gelöst. Versetzt man diese Lösung mit etwas Salpetersäure, Salpeter oder Natriumnitrit, so erfolgt eine prachtvoll kirsch- bis fuchsinrothe Färbung, je nach der Menge des Oxydationsmittels. Die gleiche Färbung wird durch Chlorwasser hervorgerufen. Bromwasser tingirt die schwefelsaure Lösung rothviolett, dann blauviolett. Braunstein veranlasst nach einigem Stehen eine violette bis violettblaue Färbung. An der Luft nimmt die schwefelsaure Lösung eine bläuliche Farbe an.

Rauchende Salpetersäure allein und in nur geringer Menge mit dem Körper zusammengebracht färbt sich intensiv blutroth.

Eben dieselben Reactionen führt Calm[1] als charakteristisch für das Diphenylparaphenylendiamin $C_6H_4\langle{NH.C_6H_5 \atop NH.C_6H_5}$ an. Doch

[1] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XVI, 2803—2809.

kommen zwischen letzterem und meinem Körper wichtige Unterschiede zum Vorschein und zwar: Das Diamin Calm's schmolz bei 152° und destillirte bei hoher Temperatur unzersetzt über; das in Rede stehende Reductionsproduct $C_{18}H_{16}N_2$ behielt trotz oftmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 127—129 und zersetzte sich theilweise beim Destilliren. Ausserdem *a)* färbt es sich sowohl in irgend einer Lösung als auch im festen Zustande, — namentlich wenn es vorher fein zerrieben wurde — schon an der Luft langsam gelb, was wahrscheinlich infolge von Oxydation geschieht, *b)* seine alkoholische Lösung wird durch Salzsäure, Schwefelsäure etc. nach einiger Zeit intensiv blau.

Der Vergleich beider Substanzen wurde weiter an einem Derivat derselben und zwar dem Nitrosoabkömmling mit folgendem Erfolge durchgeführt.

Nach Calm's Vorschrift wurde eine kaltgesättigte Eisessiglösung des Reproductionsproductes $C_{18}H_{16}N_2$ mit der berechneten Menge Natriumnitrit (2 Moleküle) in sehr concentrirter Lösung versetzt; nach einigem Stehen schossen schön fahlgelbe (nach Calm goldgelbe) glänzende Krystallblättchen an, welche abfiltrirt, mit etwas Eisessig, dann wässerigem Alkohol ausgewaschen, schliesslich im Exsiccator getrocknet wurden.

Die Analyse stimmte für die Formel eines Dinitrosoproductes.

0·1861 Grm. Substanz gaben 0·463 Grm. CO_2 und 0·0805 Grm. H_2O.

Erhalten	$C_{18}H_{14}(NO)_2N_2$ verlangt
C = 67·85	C = 67·92
H = 4·80	H = 4·40

Das Product besass auch alle Eigenschaften und Reactionen des Dinitrosodiphenylparaphenylendiamin Calm's. Seine alkoholische Lösung färbte sich beim Erwärmen zuletzt intensiv roth. Mit concentrirter Schwefelsäure nahm es sofort eine schön kirschbis fuchsinrothe Farbe.

Aus diesem Dinitrosoderivat versuchte ich nach Calm's Vorschrift die Muttersubstanz zu regeneriren. Zu diesem Zwecke wurde der Nitrosokörper mit Zinkstaub und Eisessig erwärmt. Die essigsaure Lösung zeigte hiebei einen prächtigen Farbenwechsel von dunkelviolett bis hellgelb. Sonach fällte Wasser

einen weissen, homogen krystallinischen Niederschlag, der aus viel Ligroin mehrmalig umkrystallisirt, stets bei 127—129 schmolz, unter Zersetzung bei hoher Temperatur siedete und überhaupt die schon oben erwähnten Eigenschaften besass.

Es wurden zuletzt etwa 2 Grm. des Körpers $C_{18}H_{16}N_2$ der Destillation unterworfen. Der in der Vorlage erstarrte Antheil wurde aus viel Ligroin einige Male umkrystallisirt. Aber auch jetzt kam der Körper mit dem Schmelzpunkt 127—129 und allen obig erwähnten Eigenschaften zum Vorschein.

Ist nun der Körper $C_{18}H_{16}N_2$ identisch mit dem Diphenyl paraphenylendiamin Calm's? Allem Anscheine nach wohl, zumal da bei der Oxydation desselben mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure Chinon gebildet wird, das aus Diphenylparaphenylendiamin Calm's unter diesen Bedingungen zweifellos entstehen müsste. Dem gegenüber steht die leichte Oxydirbarkeit des Körpers, seine Zersetzlichkeit bei hoher Temperatur etc., Eigenschaften, welche mehr der Ortostellung der Imidgruppen entsprechen dürften, und wäre somit die Annahme des bis nun nicht bekannten Diphenylortophenylendiamins nicht ausgeschlossen, ebenso die andere, wonach der Körper $C_{18}H_{16}N_2$ trotz seiner Homogenität doch nur ein bis nun nicht zu trennendes Gemenge des Diphenylpara mit dem Diphenylortophenylendiamin bildet. Zur definitiven Lösung dieser Frage wäre jedoch eine Wiederholung der Versuche Calm's und der directe Vergleich der auf zweierlei Weise darstellbaren Verbindungen $C_{18}H_{16}N_2$ nöthig.

Lässt man jedoch vorläufig die Ortsisomerie unentschieden, so kann man aus der Thatsache, dass der Körper $C_{18}H_{16}N_2$ ein Diphenylphenylendiamin ist und dass derselbe zum Oxydationsproducte des Diphenylamins $C_{18}H_{14}N_2$ in demselben Verhältnisse wie Hydrazo zu Azobenzol steht, die Constitutionsformel des Körpers $C_{18}H_{14}N_2$ mit einiger Wahrscheinlichkeit aufstellen, wie dies nachstehende Formeln ergeben:

$$\text{I. } C_6H_4\begin{cases} NH(C_6H_5) \\ NH(C_6H_5) \end{cases} \qquad \text{II. } C_6H_4\begin{cases} N.C_6H_5 \\ \;| \\ N.C_6H_5 \end{cases}$$

$C_{18}H_{16}N_2$ — Diphenylphenylendiamin $\qquad$ $C_{18}H_{14}N_2$

und würde der Körper $C_{18}H_{14}N_2$ als Diphenylazophenylen zu bezeichnen sein.

Laut obiger Formel (II) birgt das Diphenylazophenylen die Elemente von je einem Molekül Anilin und Diphenylamin, und somit schien die Annahme gerechtfertigt, dass dasselbe auch aus dem molecularen Gemenge beider Amine durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und möglicher Weise in besserer Ausbeute zu erhalten wäre. Der Versuch bestätigte diese Annahme, da auf diese Weise das Diphenylazophenylen $C_{18}H_{14}N_2$ mit einer Ausbeute von 14% dargestellt werden konnte, wogegen das Diphenylamin allein höchstens 7% obigen Körpers lieferte.

Weiteren Versuchen möge die Aufgabe vorbehalten bleiben, die Ausbeute an dem Diphenylazophenylen zu erhöhen, respective dasselbe auf eine bequemere Art darzustellen lernen (vielleicht aus Hydrazobenzol und Dioxyphenolen) ebenso wie die angeregten Fragen zu einer definitiven Entscheidung zu bringen.

Über die durch den Integralausdruck

$$\Phi(t) = \int_S \frac{R_1(\mathfrak{z}, \mathfrak{w})}{R_2(\mathfrak{z}, \mathfrak{w}) - t} d\mathfrak{z}$$

dargestellten Functionen, wobei $R_1(\mathfrak{z}\mathfrak{w})$ und $R_2(\mathfrak{z}\mathfrak{w})$ algebraische Functionen einer und derselben Riemann'schen Fläche sind.

Von Dr. **Franz Freiherrn Krieg v. Hochfelden,**
Privatdocent an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Mit 6 Holzschnitten.)

Es ist bekannt, dass durch den Integralausdruck

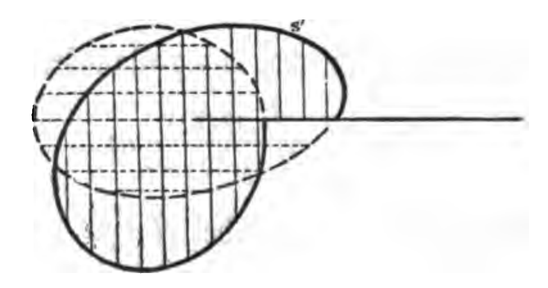
$$\Phi(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{S'} \frac{f(\mathfrak{z})}{\mathfrak{z} - t} d\mathfrak{z},$$

wobei S' einen geschlossenen Integrationsweg in der Ebene der complexen Zahlen $\mathfrak{z}$ bedeutet, welcher eine einfache Elementarfläche eingrenzt, innerhalb welcher $f(\mathfrak{z})$ den Charakter einer ganzen Function besitzt, zwei analytische Functionen definirt werden, sobald man eine Constante als eine solche auffasst. Innerhalb der Contour S' stellt nämlich $\Phi(t)$ die Function $f(t)$, ausserhalb derselben die Constante Null dar. Auf der Contour selbst wird $\Phi(t)$ unendlich.

Wählt man nun als Contour S' eine geschlossene Linie, welche in mehreren Blätten der zu $f(\mathfrak{z})$ gehörigen Riemann'schen $\mathfrak{z}$-Fläche verläuft, so ist leicht ersichtlich, dass nun der Integralausdruck $\Phi(t)$ im Allgemeinen mehr als zwei Functionen definirt. Windet sich z. B. S' um einen Verzweigungspunkt (Fig. 1), so stellt $\Phi(t)$ innerhalb der einfach schraffirten Räume verschiedene Zweige der Function $f(t)$ — innerhalb des doppelt schraffirten

Raumes die Function $f_1(t) + f_2(t)$ dar, wobei $f_1(t)$ und $f_2(t)$ zwei verschiedene Zweige der Function $f(t)$ bedeuten. Im nicht schraf-

Fig. 1.



firten Raume stellt $\Phi(t)$ wiederum die Constante Null dar. Im Allgemeinen drückt der Integralausdruck $\Phi(t)$ in demjenigen Theile der Ebene, in welchem sich die Elementarfläche, die durch S' begrenzt wird, i-mal überschlägt, einen Zweig einer Function aus, die gleich der Summe von $i+1$ Zweigen der Function $f(t)$ ist. Es wird auf diese Weise evident, dass ein Integralausdruck mit geschlossener Integrationscurve mehr als zwei Functionen definiren kann, die in verschiedenen Gebieten der Ebene, die durch Linien begrenzt werden, in welchem derselbe unendlich wird, ihren Ausdruck finden. Ein Integralausdruck kann also für verschiedene Werthe der Argumente verschiedene Functionen ausdrücken.

Dass dies nun auch für bestimmte Integrale von der Form $\int_a^b f(\mathfrak{z}t)d\mathfrak{z}$, welche als Functionen eines Parameters t aufgefasst werden, gilt, wird dadurch ersichtlich, dass oft solche Integrale als reducirte Integralausdrücke mit geschlossener Integrationscurve aufgefasst werden können.

Man denke zu dem Ende etwa auf die kanonischen Formen einer Riemann'schen Fläche von beliebigem Geschlechte. Hier existiren nur einfache Verzweigungspunkte, die so gruppirt sind, dass nur zwei Blätter vorhanden sind, die mehrere Verzweigungsschnitte besitzen, welche dazu dienen, den Zusammenhang dieser

beiden Blätter zu vermitteln. Eines derselben ist dann entweder mit allen übrigen durch je einen Verzweigungsschnitt verbunden, oder es hängt dasselbe mit dem dritten, dieses mit dem vierten etc. durch je einen Verzweigungsschnitt zusammen. Im ersten Falle wird dann gewiss eine geschlossene Integrationscurve, welche sich dicht an beide Ufer eines Verzweigungsschnittes hin zieht, der den Zusammenhang zwischen einem der beiden ausgezeichneten Blätter mit irgend einem, aber bloss einem dritten Blatte vermittelt, eine Elementarfläche eingrenzen, die in diesem Falle ein ganzes Blatt ist. Bezeichnet man die Argumente der Verzweigungspunkte eines solchen Verzweigungsschnittes mit a und b, so ist nun leicht ersichtlich, dass sich ein solches Curvenintegral auf ein Linienintegral [1] mit den Grenzen a und b wird reduciren lassen. Damit ist nun auch eine Methode angegeben, durch welche man einen Zweig einer Function durch ein Linienintegral ausdrücken kann. Wählt man die zweite kanonische Form, so ist ersichtlich, dass man durch denselben Vorgang auf Linienintegrale wird kommen, die sich durch Summen der verschiedenen Zweige der Function, die die Riemann'sche Fläche definirt, ausdrücken lassen.

Damit wäre auch eine Art und Weise gegeben, bestimmte Abel'sche Integrale gewisser Art von irgend einem Geschlechte mit Hilfe der zugehörigen algebraischen Function $f(\mathfrak{z})$ auszuwerthen. Es ist nun diesmal meine Absicht, den Integralausdruck

$$\Phi(t) = \int_S \frac{R_1(\mathfrak{z}\mathfrak{w})\,d\mathfrak{z}}{R_2(\mathfrak{z}\mathfrak{w}) - t},$$

wobei $\mathfrak{z}$ und $\mathfrak{w}$ durch irgend eine algebraische Relation von beliebigem Geschlechte miteinander verbunden sind, und S eine geschlossene Integrationscurve darstellt, die eine Elementarfläche der Riemann'schen $\mathfrak{z}$-Fläche eingrenzt, in Bezug der Functionen, die derselbe definirt, zu discutiren. Ferner sollen als Anwendung einige sehr einfache Beispiele, bei welchen theilweise die Umwandlung der Curvenintegrale in Linienintegrale vorgenommen wird, ausgeführt werden. Insbesondere aber sollen genau die

[1] Linienintegral im Gegensatze zu Curvenintegral. Ersteres hat als Integrationsweg eine bestimmte, begrenzte Linie.

Grenzen derjenigen Gebiete der t-Ebene bestimmt werden, in welchen verschiedene Functionen durch einen Integralausdruck definirt werden. Wir setzen zu dem Ende:

$$R_2(\mathfrak{z}, \mathfrak{w}) = G(\mathfrak{z})$$

$$R_1(\mathfrak{z}\mathfrak{w}) = \frac{f(\mathfrak{z}) \cdot G'(\mathfrak{z})}{2\pi i} \qquad i = \sqrt{-1}$$

und erhalten damit folgendes Integral:

$$\Phi(t) = \frac{1}{2\pi i}\int_S f(\mathfrak{z}) \frac{G'(\mathfrak{z})\,d\mathfrak{z}}{G(\mathfrak{z}) - t}.$$

Wir werden sehen, wie bereits angedeutet wurde, dass durch diesen Integralausdruck bei irgend einer Integrationscurve S im Allgemeinen mehrere Functionen definirt werden, dass durch die unendich vielen möglichen Integrationscurven wohl neue Functionen, aber nur in endlicher Zahl, entstehen können, aber nicht müssen; dass vielmehr durch den Wechsel der Integrationscurven sämmtliche Functionszweige der überhaupt durch $\Phi(t)$ ausgedrückten Funktionen ihren Ausdruck [1] finden. In dem Integralausdruck

$$\Phi(t) = \frac{1}{2\pi i}\int_S f(\mathfrak{z}) \frac{G'(\mathfrak{z})\,d\mathfrak{z}}{G(\mathfrak{z}) - t}$$

stellen $f(\mathfrak{z})$ und $G(\mathfrak{z})$ algebraische Funktionen auf ein und derselben Riemann'schen $\mathfrak{z}$-Fläche, die durch jede der beiden Functionen definirt ist, dar. Definirt also $t' = G(\mathfrak{z})$ die Riemann'sche Fläche der complexen Variabeln $\mathfrak{z}$, die jetzt vor Allem in Betracht kommt, so muss somit $f(\mathfrak{z}) = t''$ eine rationale Function $R(\mathfrak{z}, t')$ von $\mathfrak{z}$ und t' sein. Es besteht somit die Gleichung:

$$t'' = R(\mathfrak{z}, t') = R(\mathfrak{z}, G(\mathfrak{z})).$$

Wir wählen nun in der so definirten Riemann'schen $\mathfrak{z}$-Fläche irgend eine geschlossene Contour, die obiger Bedingung genügt, und versuchen nun für diese Contour den Integralausdruck $\Phi(t)$ für ein ganz bestimmtes $t = A$ zu interpretiren. Dies gelingt

[1] Wenn innerhalb der Contour S Unendlichkeitsstellen von $G(\mathfrak{z})$ oder $f(\mathfrak{z})$ liegen, so modificirt sich dieses Resultat.

nun in der einfachsten Weise. Setzen wir $G(\mathfrak{z})-t = G(\mathfrak{z})-A = g(\mathfrak{z})$, so erhalten wir das Cauchy'sche Integral:

$$\Phi(t) = \frac{1}{2\pi i}\int_S f(\mathfrak{z})\,\frac{g'(\mathfrak{z})\,d\mathfrak{z}}{g(\mathfrak{z})}.$$

Machen wir einstweilen die Voraussetzung, $f(\mathfrak{z})$ werde innerhalb der Elementarfläche, die von S umgrenzt wird, nicht unendlich, habe also innerhalb S den Charakter einer ganzen Function, so hängt der Werth von $\Phi(t)$ nur von den Stellen $\mathfrak{z}$ innerhalb S ab, in welchen $g(\mathfrak{z}) = 0$ oder unendlich wird. Nehmen wir an, dass innerhalb $S\,\mu$ Stellen $\mathfrak{z}: A_1, A_2, \ldots A_\mu$ existiren, in welchen $g(\mathfrak{z})$ einfach Null und ν Stellen $\mathfrak{z}: B_1, B_2 \ldots B_\nu$, in welchen $g(\mathfrak{z})$ einfach unendlich wird, so ist leicht zu sehen, wenn wir die Werthe von $f(\mathfrak{z})$ in den Punkten $A_1, A_2 \ldots A_\mu$ mit $f(A_1), f(A_2) \ldots f(A_\mu)$, und die Werthe von $f(\mathfrak{z})$ in den Punkten $B_1, B_2 \ldots B_\nu$ mit $f(B_1), f(B_2) \ldots f(B_\nu)$ bezeichnen, dass dann

$$\Phi(A) = f(A_1)+f(A_2)+\ldots+f(A_\mu) \\ -f(B_1)-f(B_2)-\ldots-f(B_\nu)$$

ist.

Rücken zwei oder mehrere Null- oder Unendlichkeitspunkte von $g(\mathfrak{z})$ zusammen, so wird dadurch dies Resultat nicht alterirt. Wir haben somit den Satz:

Der Integralausdruck $\Phi(t)$ ist gleich der Summe der Werthe, welche $f(\mathfrak{z})$ innerhalb der Contour S in den Punkten $\mathfrak{z}$ erhält, in denen $G(\mathfrak{z}) = t$, vermindert um die Summe der Werthe, welche $f(\mathfrak{z})$ in jenen Punkten hat, in welchen $G(\mathfrak{z}) = \infty$ wird, vorausgesetzt, dass $f(\mathfrak{z})$ innerhalb der festen Contour S, die eine Elementarfläche begrenzt, den Charakter einer ganzen Function besitzt, und dass man das Null- und Unendlichwerden von $G(\mathfrak{z})$ mit der entsprechenden Multiplicität zählt[1]. Um mit den Unendlichkeitsstellen von $f(\mathfrak{z})$ einstweilen nicht in Conflict zu kommen, haben wir dieselben in der Elementarfläche, die von der Contour S begrenzt wird, ausgeschlossen. Wir thun dies nun in der Folge aus ganz gleichem Grunde auch stets mit den Unendlichkeitsstellen von $G(\mathfrak{z})$ und

[1] Es wird hier, sowie in Folgendem, vorausgesetzt, dass weder $f(\mathfrak{z})$ noch $G(\mathfrak{z})$ auf der Contour unendlich werden.

bezeichnen nun eine solche Contour S, die von Unendlichkeitsstellen sowohl von $f(\mathfrak{z})$ als $G(\mathfrak{z})$ frei ist, mit S'.

Denken wir uns nun im Integralausdrucke $\Phi(t)A$ variabel, so haben wir gesehen, dass man bei einer einmal festgelegten Contour S' zu jedem Werthe t einen und nur einen Werth $\Phi(t)$ erhält. Wenn nun t alle möglichen reellen und complexen Werthe durchläuft, so wird die Zahl der Nullstellen von $g(\mathfrak{z}) = G(\mathfrak{z}) - t$, die innerhalb der Contour S' fallen, eine sehr verschiedene sein. Nehmen wir an, es sei die Maximalzahl der Nullstellen von $G(\mathfrak{z}) - t = g(\mathfrak{z})$ gleich μ, so ist einleuchtend, dass im Allgemeinen Werthe von t existiren müssen, denen weniger als μ Nullstellen von $g(\mathfrak{z})$ entsprechen, die noch innerhalb der Contour S' fallen. Und ebenso leicht ist zu erkennen, dass es Contouren S' gibt, in welchen sich μ, $\mu-1$, $\mu-2 \ldots 2, 1, 0$ Nullstellen von $G(\mathfrak{z}) - t = g(\mathfrak{z})$ befinden, wenn t bestimmte Werthe annimmt. Wir bezeichnen für den Augenblick solche Werthe von t mit t_μ, $t_{\mu-1} \ldots t_2$, t_1, t_0. Betrachten wir nun $\Phi(t)$ in diesen Werthen des Argumentes t, und nehmen an, dass die Wurzeln der Gleichungen:

$$G(\mathfrak{z}) - t_\mu = 0 \quad G(\mathfrak{z}) - t_{\mu-1} = 0 \ldots G(\mathfrak{z}) - t_0 = 0,$$

die innerhalb S' fallen, mit

$$\begin{array}{l}
\mathfrak{z}_1,\ \mathfrak{z}_2,\ \mathfrak{z}_3,\ \mathfrak{z}_4,\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ \mathfrak{z}_\mu \\
\mathfrak{z}_1',\ \mathfrak{z}_2',\ \mathfrak{z}_3',\ \mathfrak{z}_4',\ \ldots\ldots\ldots\ \mathfrak{z}'_{\mu-1} \\
\mathfrak{z}_1'',\ \mathfrak{z}_2'',\ \mathfrak{z}_3''\ \mathfrak{z}_4'',\ \ldots\ \mathfrak{z}''_{\mu-1} \\
\vdots \\
\mathfrak{z}_1^{\mu-2}\ \ \mathfrak{z}_2^{\mu-2} \\
\mathfrak{z}_1^{\mu-1}
\end{array}$$

bezeichnet sind, so erhalten wir:

$$\begin{aligned}
\Phi(t_\mu) &= f(\mathfrak{z}_1) + f(\mathfrak{z}_2) + \ldots\ldots\ldots\ldots + f(\mathfrak{z}_\mu) \\
\Phi(t_{\mu-1}) &= f(\mathfrak{z}_1') + f(\mathfrak{z}_2') + \ldots + f(\mathfrak{z}'_{\mu-1}) \\
&\vdots \\
\Phi(t_2) &= f(\mathfrak{z}_1^{\mu-2}) + f(\mathfrak{z}_2^{\mu-2}) \\
\Phi(t_1) &= f(\mathfrak{z}_1^{\mu-1}) \\
\Phi(t_0) &= 0.
\end{aligned}$$

Lassen wir nun die t_i sich continuirlich ändern, so sehen wir, dass

$$\Phi(t_\mu+t) = \Phi_\mu(t),\ \Phi(t_{\mu-1}+t) = \Phi_{\mu-1}(t), \ldots \Phi(t_0+t) = \Phi_0(t)$$

Zweige algebraischer Functionen sind, die aber selbstversändlich nicht in einander fortgesetzt werden können. Dabei soll stets der Stellenzeiger von Φ die Zahl der Summanden $f(\mathfrak{z})$ anzeigen, aus welchen der Ausdruck besteht. Das Functionszeichen $\Phi_i(t)$ stellt also eine einzige analytische Function vor.

Wir haben somit den Satz:

Wenn μ die Maximalzahl der Nullstellen von $g(\mathfrak{z}) = G(\mathfrak{z})-t$ ist, die sich bei Variation von t innerhalb der festen Contour S befinden, in welcher $f(\mathfrak{z})$ und $G(\mathfrak{z})$ eindeutig definirt sind, so stellt der Integralausdruck $\Phi(t)$ höchstens $\mu+1$-Functionen [1] dar, die algebraische, sobald $f(\mathfrak{z})$ und $G(\mathfrak{z})$ solche sind. Befinden sich in der Contour auch Unendlichkeitsstellen von $G(\mathfrak{z})$, so werden sämmtliche $\mu+1$-Functionen um dieselbe Constante geändert. Die Function $\Phi_0(t)$ ist eine Constante.

Wir gehen nun dazu über für die frühere Contour eine andere zu setzen, welche dieselben Bedingungen wie S' erfüllt. Es ist klar, dass es ∞^∞ verschiedene solcher Contouren gibt. Es ist nun zu untersuchen, wie sich der Integralausdruck $\Phi(t)$ gegenüber diesen ∞^∞ verschiedenen Contouren verhält. Nehmen wir an, es nehme in der Riemann'schen $\mathfrak{z}$-Ebene, die Function $G(\mathfrak{z}) = t'$ jeden Werth m-mal an. Wir sahen, dass in der Umgebung von $t = t_i$ bei der früheren festen Contour S' der Integralausdruck $\Phi(t)$ eine Function $\Phi_i(t)$ definirte, die aus i-Zweigen einer algebraischen Function zusammengesetzt war. Wählen wir nun alle möglichen Contouren S', die die Eigenschaft haben, für $t = t_i$ stets i Wurzelpunkte von $G(\mathfrak{z})-t_i = 0$ einzuschliessen, so werden wir sehen, dass der Integralausdruck $\Phi(t)$ bei sämmtlichen diesen Contouren S' in der Umgebung von $t = t_i$ Zweige einer und derselben algebraischen Function Φ_i definirt. Wählen wir hingegen nur die unendlich vielen Contouren S', die stets dieselben i-Wurzel-

[1] Wenn ein Zerfallen einer oder mehrerer dieser Funktionen $\Phi_i(t)$ eintritt, so ist die Zahl der durch $\Phi(t)$ dargestellten Functionen grösser als $\mu+1$.

punkte der Gleichung $G(\mathfrak{z}) - t_i = 0$ einschliessen, so ist evident, dass der Integralausdruck $\Phi(t)$ für die Umgebung von $t = t_i$ für diese unendlich vielen Contouren S' einen und nur einen Functionszweig der Function Φ_i ausdrückt. Wir erhalten also sämmtliche Zweige der algebraischen Function Φ_i in der Umgebung von $t = t_i$, wenn wir $\binom{m}{i}$ Contouren S' wählen, die die verschiedenen Combinationen der m-Wurzeln der Gleichung $G(\mathfrak{z}) - t_i = 0$ zu i Grössen enthalten. Dass die Integralausdrücke Φ_i in der Umgebung $t = t_i$ bei den obigen $\binom{m}{i}$ Contouren S' wirklich Zweige einer algebraischen Function im Allgemeinen sind, soll nun begründet werden. $f(\mathfrak{z}) = R(\mathfrak{z}, t')$ ist durch das Bestehen der Gleichung $t' = G(\mathfrak{z})$ eine eindeutige Function $f'(t')$ in der m-blätterigen Riemann'schen t' Ebene. $f'_k(t')$ soll die Bezeichnung desjenigen Functionszweiges der Function $f'(t')$ sein, der zum k^{ten} Blatte der m-blätterigen Fläche gehört. Wir setzen schliesslich voraus, dass die algebraische Function $f'(t')$ irreducibel ist und dass sie nur einfache Verzweigungspunkte in der t' Ebene besitzt, die nicht übereinander gelagert sein sollen — so dass also zwei Verzweigungspunkte nicht dasselbe Argument t' besitzen können.

Ein Ausdruck $\Phi_i(t)$ kann nun folgendermassen geschrieben werden:

$$\Phi_i(t) = f'_{k+1}(t) + f'_{r+2}(t) + \dots + f'_{s+i}(t).$$

Combinirt man nun die m-Indices der $f'(t)$ zu i, so erhält man $\binom{m}{i}$ Ausdrücke Φ_i, von denen wir nun nach Obigem zu beweisen haben, dass sie Zweige einer algebraischen Function sind. Wir bilden nun nach angegebener Weise alle möglichen Φ_i für ein bestimmtes t und unterscheiden diese mittelst eines obern Index.

Wir erhalten die Ausdrücke:

$$\Phi_i' \; \Phi_i'' \; \Phi_i''' \dots \Phi_i^{\binom{m}{i}}$$

und bilden:

$$(\Phi_i - \Phi_i')(\Phi_i - \Phi_i'') \dots (\Phi_i - \Phi_i^{\binom{m}{i}}) = 0$$

und multipliciren sämmtliche Factoren mit einander. Wir erhalten dadurch eine Gleichung im Grade $\binom{m}{i}$ in Φ_i von folgender Form:

$$\Phi_i^{\binom{m}{i}} + b_1 \Phi_i^{\binom{m}{i}-1} + \ldots + b_{\binom{m}{i}+1} \Phi_i + b_{\binom{m}{i}} = 0.$$

Die Coëfficienten b sind symmetrische Functionen der Φ^k_i und somit auch symmetrische Functionen der f'_k. Da nun die algebraische Function $f'(t')$ durch eine Gleichung von folgender Form

$$f'^m + a_1 f'^{m-1} + a_2 f'^{m-2} + \ldots + a_{m-1} f' + a_m = 0$$

definirt werden kann, wobei die a_i rationale Functionen von t sein müssen, so ist evident, dass die b_k auch rationale Functionen der a_k und daher auch der t' sind. Lassen wir nun i die Zahlen: $0, 1, 2, \ldots m$ durchlaufen, so erhalten wir den Satz:

Der Integralausdruck $\Phi(t) = \int_{S'} f(\mathfrak{z}) \frac{G'(\mathfrak{z})}{G(\mathfrak{z}) - t} d\mathfrak{z}$, wobei $G(\mathfrak{z})$ und $f(\mathfrak{z})$ algebraische Functionen mit derselben Riemann'schen $\mathfrak{z}$-Ebene sind, und S' jede mögliche Contour in dieser bedeuten mag, die ein einfach zusammenhängendes Ebenenstück einschliesst, in welchem weder Unendlichkeitsstellen von $f(\mathfrak{z})$ noch von $G(\mathfrak{z})$ sich vorfinden, definirt im „Allgemeinen" m algebraische Functionen wobei jede derselben $\binom{m}{i}$ Functionszweige besitzt. m ist die Zahl, die angibt, wie oft $G(\mathfrak{z})$ in der $\mathfrak{z}$-Ebene jeden Werth annimmt; i durchläuft die Zahlen, $0, 1, 2, \ldots m$.

Wir fragen nun nach den Verzweigungspunkten der Riemann'schen t Fläche einer Function $\Phi_i(t)$. Wir müssen zu diesem Behufe die Verzweigungspunkte der Riemann'schen t'-Fläche, die durch die Function $t' = G(\mathfrak{z})$ definirt ist, ins Auge fassen. Wir haben bereits vorausgesetzt, dass die t'-Fläche nur einfache Verzweigungspunkte besitzt, und dass nicht zwei derselben direct übereinanderliegen. Es ist sofort ersichtlich, dass mit Ausnahme der rationalen Function $\Phi_m(t)$ jede der Functionen $\Phi_i(t)$ im Allgemeinen Verzweigungspunkte haben muss, die nur an solchen

Stellen $t = t'$ liegen können, bei welchen t' die Coordinate eines Verzweigungspunktes in der t'-Fläche ist. Betrachten wir nun einmal einen Verzweigungspunkt in der t'-Ebene. Die Coordinate desselben heisse $t' = v$.

Ferner beachten wir die Werthe der Functionszweige $f'_k(t')$ in Punkten $t' = v + dt'$ der Riemann'schen t'-Fläche, die dem Verzweigungspunkte $t' = v$ unendlich nahe liegen. Berücksichtigt man nun die Einwerthigkeit der Function $f'(t')$ in der Riemann'schen t'-Fläche und die Definition von $\Phi_i(t)$, so übersieht man folgende Sätze:

Ein einfacher Verzweigungspunkt $t' = v$ in der Riemann'schen t'-Ebene gibt, wenn $i \geqq 2$ ist, zu $\binom{m-2}{i-1}$ einfachen Verzweigungspunkten in der Riemann'schen t-Fläche der Function $\Phi_i(t)$ an der Stelle $t = v$ Anlass.

Im Falle $i = 1$ ist die Function $\Phi_1(t)$ mit der Func- $f'(t')$ identisch, somit sind es auch deren Riemann'schen Flächen.

Wir können nun auch das Geschlecht der Function Φ_i aus m, i, und dem Geschlechte p der Riemann'schen t'-Fläche berechnen.

Es besteht nämlich die Gleichung:

$$p = -(m-1) + R,$$

wobei $2R$ die Zahl der Verzweigungspunkte der t'-Fläche bedeutet.

Bezeichnen wir nun das Geschlecht der Function Φ_i mit p_i, so ist dasselbe durch folgende Formel gegeben:

$$p_i = -\left[\binom{m}{i} - 1\right] + \binom{m-2}{i-1} R.$$

Drücken wir nun in letzterer Formel R durch p aus, so erhalten wir:

$$p_i = 1 - \binom{m}{i} + \binom{m-2}{i-1} (p + m - 1),$$

wenn $i > 1$ ist.

Es handelt sich nun, die Unendlichkeitsstellen sämmtlicher algebraischer Functionen Φ_i festzustellen. Es ist sofort zu sehen,

dass diese nur von $f(\mathfrak{z})$ abhängen. Nach unserer geometrischen Construction der Functionen $\Phi_i(t)$, erhielten wir für ein bestimmtes t das zugehörige $\Phi_i(t)$, indem wir die Stellen $\mathfrak{z}$ innerhalb der Contour S' aufsuchten, die der Gleichung $G(z)-t=0$ genügen. Dann summirten wir die Functionswerthe $f(\mathfrak{z})$ für diese Stellen, und die Summe gab uns das zu t gehörige $\Phi_i(t)$.

Wollen wir nun die Unendlichkeitsstellen von $\Phi_i(t)$, so brauchen wir nur die Stellen $\mathfrak{z}$ zu suchen, die $f(\mathfrak{z})$ zu unendlich machen. Sie mögen mit $\mathfrak{z}_1' \, \mathfrak{z}_2' \ldots \mathfrak{z}_n'$ bezeichnet sein. $G(\mathfrak{z})$ hat in diesen n-Punkten im Allgemeinen verschiedene Werthe, sie mögen $t_1, t_2, t_3, t_4 \ldots t_n$ heissen.

Betrachten wir die Punkte $\mathfrak{z}$, die zu einem dieser t_k gehören, ihre Argumente seien $\mathfrak{z}_1, \mathfrak{z}_2, \mathfrak{z}_3 \ldots \mathfrak{z}_{m-1}, \mathfrak{z}_m = \mathfrak{z}_k'$, so sieht man, dass einem solchen $t_k \binom{m-1}{i-1}$ Unendlichkeitspunkte der Function Φ_i entsprechen. Wir haben somit den Satz:

Sämmtliche Functionen Φ_i haben Unendlichkeitsstellen in Punkten $t=t'$, in welchen $f'(t')$ unendlich wird; und zwar werden an jeder solchen Stelle $t=t'$ $\binom{m-1}{i-1}$ Zweige von Φ_i unendlich. Im Allgemeinen besitzt somit Φ_i: $n\binom{m-1}{i-1}$ Unendlichkeitsstellen.

Denn, wenn wir auch S' so wählten, dass sowohl die Unendlichkeitsstellen von $G(\mathfrak{z})$ als $f(\mathfrak{z})$ ausgeschlossen blieben, so kann die Contour S' doch an eine solche Unendlichkeitsstelle beliebig nahe gerückt werden; wir erhalten dadurch Stellen t, an denen sich von allen Seiten beliebig grosse Werthe von Φ_i häufen.

Dadurch aber wird die Unendlichkeitsstelle von Φ_i evident. Aus derselben Betrachtung geht hervor, dass auch die Stelle $t=G(\mathfrak{z})=\infty$ eine völlig reguläre Rolle spielt, sobald wir nur Contouren S' voraussetzen. Die analytische Fortsetzung der Function Φ_i bestätigt dies.

Wir fragen nun nach der Änderung unserer Functionen Φ_i, wenn wir der Contour erlauben, auch Unendlichkeitspunkte von $G(\mathfrak{z})$ und $f(\mathfrak{z})$ einzuschliessen. Den Einfluss, den die Unendlichkeitsstellen von $G(\mathfrak{z})$ auf die Functionen Φ_i nehmen, haben wir

bei einer festen Contour S zu Anfang der Untersuchung schon studirt. Wir sahen, dass sämmtliche Functionen Φ_i, die für diese Contour durch den Integralausdruck definirt waren, um dieselbe Constante geändert wurden.

Beobachten wir nun aber den Einfluss, den die Unendlichkeitsstellen von $f(\mathfrak{z})$ auf diese Functionen haben, wenn solche innerhalb der Contour S sich befinden. Wir nehmen an, dass die Punkte, deren Argumente $\mathfrak{z}: c_1, c_2, c_3 \ldots c_\nu$ sind, innerhalb S sich befinden und Unendlichkeitsstellen von $f(\mathfrak{z})$ sind und wählen ein Argument $t = t_i$ so, dass $\Phi(t)$ uns eine Function $\Phi_i(t)$ liefern würde, wenn die Punkte $c_1, c_2, c_3 \ldots c_\nu$ ausgeschlossen wären.

Dann erhalten wir im „Allgemeinen":

$$\Phi(t_i) = \Phi_i(t_i) + \frac{1}{2\pi i}\int_{(c_1)} f(\mathfrak{z})\,\frac{G'(\mathfrak{z})d\mathfrak{z}}{G(\mathfrak{z})-t} + \frac{1}{2\pi i}\int_{(c_2)} f(\mathfrak{z})\,\frac{G'(\mathfrak{z})d\mathfrak{z}}{G(\mathfrak{z})-t}$$
$$+\cdots\cdots+\frac{1}{2\pi i}\int_{(c_\nu)} f(\mathfrak{z})\,\frac{G'(\mathfrak{z})d\mathfrak{z}}{G(\mathfrak{z})-t},$$

wobei die Integrale rechts auf kleinen Kreisen zu führen sind, die einzeln die Punkte c_k umkreisen. Wir sehen also, dass, wenn wir die Unendlichkeitsstellen von $f(\mathfrak{z})$ in die Contour einschliessen, dass dann $\Phi(t)$ nicht mehr allein die Function Φ_i ausdrückt. Es treten vielmehr noch rationale Functionen von t hinzu, die die Residuen der Function: $f(\mathfrak{z})\,\dfrac{G'(\mathfrak{z})}{G(\mathfrak{z})-t}$ an den Stellen $c_1, c_2 \ldots c_\nu$ sind.

$G(\mathfrak{z})$ hat in diesen ν-Punkten $c_1, c_2 \ldots c_\nu$ verschiedene Werthe im Allgemeinen, sie mögen $t_1', t_2' \ldots t_\nu'$ heissen. Irgend einem dieser Werthe t' z. B. t_k' sollen nun i Punkte $\mathfrak{z}: \mathfrak{z}_1\, \mathfrak{z}_2 \ldots \mathfrak{z}_i = c_i$ entsprechen, die der Gleichung $G(\mathfrak{z}) - t_k' = 0$ genügen und innerhalb S sich befinden.

Das zugehörige $\Phi_i(t_k')$ drückt sich nun folgendermassen aus:

$$\Phi_i(t_k') = f(\mathfrak{z}_1) + f(\mathfrak{z}_2) + f(\mathfrak{z}_3) + \cdots + \cdots\cdots + f(\mathfrak{z}_{i-1})$$
$$+\frac{1}{2\pi i}\int_{(c_1)} \frac{f(\mathfrak{z})\,G'(\mathfrak{z})\,d\mathfrak{z}}{G(\mathfrak{z})-t} + \cdots\cdots + \int_{(c_i)} f(\mathfrak{z})\frac{G'(\mathfrak{z})d\mathfrak{z}}{G(\mathfrak{z})-t}$$

Wir sehen, dass der Werth dieses Ausdruckes im Punkte $t = t_k'$ insbesondere vom Werthe des Integrales

$$\frac{1}{2\pi i}\int_{(c_i)} f(\mathfrak{z})\,\frac{G'(\mathfrak{z})}{G(\mathfrak{z})-t_i}\,d\mathfrak{z}$$

abhängt, welches um einen kleinen Kreis (c_i), der nur den einzigen Nullpunkt c_i der Gleichung $G(\mathfrak{z})-t_k' = 0$ einschliesst, geführt sein mag. Der Werth dieses Integrales ist aber nicht unendlich, er ist eine endliche Grösse, die dem Residuum der Function:

$$f(\mathfrak{z})\,\frac{G'(\mathfrak{z})}{G(\mathfrak{z})-t_i}$$

für den Punkt $\mathfrak{z} = c_i$ gleich ist.

Wir haben damit den Satz:

Überlässt man die Contour S gänzlicher Willkür in der Riemann'schen $\mathfrak{z}$-Fläche und ändert jene in allen möglichen Weisen, so dass sie aber stets ein einfach zusammenhängendes Flächenstück einschliesst, so drückt der Integralausdruck:

$$\Phi(t) = \frac{1}{2\pi i}\int_S f(\mathfrak{z})\,\frac{G'(\mathfrak{z})}{G(\mathfrak{z})-t}\,d\mathfrak{z},$$

wobei $f(\mathfrak{z})$ und $G(\mathfrak{z})$ algebraische Functionen mit derselben Riemann'schen $\mathfrak{z}$-Fläche sind, bis auf rationale Functionen von t sämmtliche Functionszweige von $m+1$[1] algebraischen Functionen Φ_i aus, der nur an jenen Puncten $t = t_k'$ versagt, in welchen $f(t_k')$ unendlich wird.

Frägt man nun nach der Gebietseintheilung der t Ebene, nach welcher $\Phi(t)$ verschiedene Functionen definirt, so ist leicht zu ersehen, dass diese durch das Bild S_1 der Curve S gewonnen wird, wenn man die Transformationsgleichung $t' = G(\mathfrak{z})$ zu Grunde legt. In der Riemann'schen t' Fläche wird das Bild der

---

[1] Dabei ist, wie schon erwähnt wurde, vorausgesetzt, dass die Functionen Φ_i irreducibel sind, und dass eine Constante als eine analytische Function aufgefasst wird.

Contour S eine Elementarfläche eingrenzen, die sich im Allgemeinen vielfach und zwar an verschiedenen Stellen ungleich oft überschlägt. Betrachten wir ein Gebiet der t'-Ebene, in welchem sich die Elementarfläche $i-1$-fach überschlägt, so drückt $\Phi(t)$ in demselben bis auf rationale Functionen von t die Function $\Phi_i(t)$ aus. Dies ist sofort ersichtlich, wenn man auf den Integralausdruck $\Phi(t)$ die Substitution $G(\mathfrak{z}) = t'$ anwendet.

Man erhält dann:

$$\Phi(t) = \frac{1}{2\pi i}\int_{S'} f(\mathfrak{z})\frac{dt'}{t'-t}.$$

Schliesslich soll bemerkt werden, dass die beiden Functionen

$$\Phi_1 = \frac{1}{2\pi i}\int_{S'} f(\mathfrak{z})\frac{G'(\mathfrak{z})\,d\mathfrak{z}}{G(\mathfrak{z})-t} \text{ und } \Phi_1' = \frac{1}{2\pi i}\int_{S'} G(\mathfrak{z})\frac{f'(\mathfrak{z})\,d\mathfrak{z}}{f(\mathfrak{z})-t}$$

die Umkehrungen von einander sind, wenn vorausgesetzt wird, dass die Contouren S' stets nur einen Nullpunkt der Gleichungen $G(\mathfrak{z})-t=0$ resp. $f(\mathfrak{z})-t=0$ einschliessen.

Ferner besteht die Gleichung:

$$\int_{S'} G(\mathfrak{z})\frac{G'(\mathfrak{z})}{G(\mathfrak{z})-t} = \begin{cases} t \\ nt \end{cases}$$

je nachdem die Contour S' einen oder n-Wurzelpunkte der Gleichung $G(\mathfrak{z})-t=0$ einschliesst.

Es sollen nun einige sehr einfache Integralausdrücke als Beispiele folgen. Bei diesen sollen in der t-Ebene die Linien, in welchen sie unendlich werden, und welche somit die Grenzen der Functionen sind, die sie definiren, bestimmt werden. Auf Integrale, die sich mittelst anderer Methoden nicht integriren lassen, soll in diesen Beispielen keine Rücksicht genommen werden.

Erstes Beispiel.

Es sei

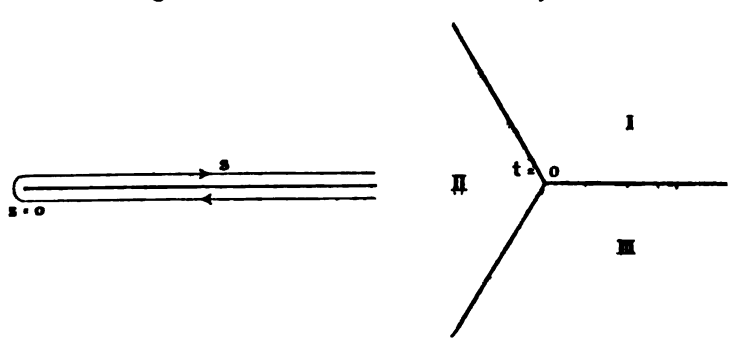
$$f(\mathfrak{z}) = \frac{\mathfrak{z}}{(\mathfrak{z}-a)^2}, \quad G(\mathfrak{z}) = \sqrt[3]{\mathfrak{z}}.$$

Damit erhalten wir den Integralausdruck:

$$\Phi(t) = \frac{1}{6\pi i}\int_S \frac{\mathfrak{z}}{(\mathfrak{z}-a)^2}\cdot\frac{d\mathfrak{z}}{\sqrt[3]{\mathfrak{z}^2}(\sqrt[3]{\mathfrak{z}}-t)}.$$

In der $\mathfrak{z}$-Ebene befindet sich ein Verzweigungsschnitt (Fig. 2*a*), der vom Nullpunkt bis zum Unendlichkeitspunkt reicht. Der Null-

Fig. 2*a*. Fig. 2*b*.



punkt und der Unendlichkeitspunkt sind doppelte Verzweigungspunkte, welche die drei Blätter der $\mathfrak{z}$-Ebene verbinden. Wir denken uns nun sämmtliche drei Blätter im Verzweigungsschnitte, den wir uns in der reellen $\mathfrak{z}$-Axe denken, durchgeschnitten, und wählen die Contour S im ersten Falle so, dass sie sich im obersten Blatte an beiden Ufern des Verzweigungsschnittes unendlich nahe hinzieht. Die Elementarfläche, die von S eingegrenzt wird, ist somit das oberste Blatt. Dann können wir aber das Curvenintegral $\Phi(t)$ in zwei Linienintegrale zerlegen und diese in ein solches vereinigen.

Im zweiten und dritten Falle wählen wir die Contouren S analog, nur dass sie jetzt im zweiten und dritten Blatte verlaufen.

Im ersten Falle erhalten wir:

$$\Phi(t) = \frac{1}{6\pi i}\int_{S_1} \frac{\mathfrak{z}\,d\mathfrak{z}}{(\mathfrak{z}-a)^2(\sqrt[3]{\mathfrak{z}}-t)\sqrt[3]{\mathfrak{z}^2}} = \frac{(\alpha-1)t}{6\pi i}\int_0^\infty \frac{\sqrt[3]{\mathfrak{z}}(t-\beta\sqrt[3]{\mathfrak{z}})\,d\mathfrak{z}}{(\mathfrak{z}-a)^2(t^3-\mathfrak{z})},$$

wobei $\alpha = e^{\frac{2\pi i}{3}}$, $\beta = \alpha^2$

Im zweiten Falle:

$$\Phi(t) = \frac{1}{6\pi i}\int_{S_2} \frac{\mathfrak{z}\,d\mathfrak{z}}{(\mathfrak{z}-a)^2(\sqrt[3]{\mathfrak{z}}-t)\sqrt[3]{\mathfrak{z}^2}} = \frac{(\beta-\alpha)t}{6\pi i}\int_0^\infty \frac{\sqrt[3]{\mathfrak{z}}(t-\sqrt[3]{\mathfrak{z}})\,d\mathfrak{z}}{(\mathfrak{z}-a)^2(t^3-\mathfrak{z}}.$$

Im dritten Falle:

$$\Phi(t) = \frac{1}{6\pi i}\int_{S_3} \frac{\mathfrak{z}\,d\mathfrak{z}}{(\mathfrak{z}-a)^2(\sqrt[3]{\mathfrak{z}}-t)\sqrt[3]{\mathfrak{z}^2}} = \frac{(1-\beta)t}{6\pi i}\int_0^\infty \frac{\sqrt[3]{\mathfrak{z}}(t-\alpha\sqrt[3]{\mathfrak{z}})\,d\mathfrak{z}}{(\mathfrak{z}-a)^2(t^3-\mathfrak{z})}.$$

Diese drei Integralausdrücke würden uns die Function $\frac{t^3}{(t^3-a)^2}$ in drei noch zu bestimmenden Gebieten definiren, wenn nicht bei den drei angenommenen Contouren der Punkt $\mathfrak{z}=a$ jedesmal ein Unendlichkeitspunkt der Function $\frac{\mathfrak{z}}{(\mathfrak{z}-a)^2}$ wäre, den dieselben enthalten. Es sind also noch die Residuen im Punkte $\mathfrak{z}=a$ für die drei Ebenen der $\mathfrak{z}$-Fläche zu berücksichtigen.

Die Residuen für den Punkt $\mathfrak{z}=a$ sind:
im ersten Blatte

$$-\frac{t}{9\sqrt[3]{a^2}(\sqrt[3]{a}-t)^2},$$

im zweiten Blatte:

$$-\frac{\alpha}{9}\,\frac{t}{\sqrt[3]{a^2}(\alpha\sqrt[3]{a}-t)^2},$$

im dritten Blatte:

$$-\frac{\beta}{9}\,\frac{t}{\sqrt[3]{a^2}(\beta\sqrt[3]{a}-t)}.$$

Demnach bestehen folgende drei Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}
&1)\quad \frac{(\alpha-1)t}{6\pi i}\int_0^\infty\frac{\sqrt[3]{\mathfrak{z}}(t-\beta\sqrt[3]{\mathfrak{z}})d\mathfrak{z}}{(\mathfrak{z}-a)^2(t^3-\mathfrak{z})}+\frac{t}{9\sqrt[3]{a^2}(\sqrt[3]{a}-t)^2}\\
&2)\quad \frac{(\beta-\alpha)t}{6\pi i}\int_0^\infty\frac{\sqrt[3]{\mathfrak{z}}(t-\sqrt[3]{\mathfrak{z}})d\mathfrak{z}}{(\mathfrak{z}-a)^2(t^3-\mathfrak{z})}+\frac{\alpha t}{9\sqrt[3]{a^2}(\alpha\sqrt[3]{a}-t)^2}\\
&3)\quad \frac{(1-\beta)t}{6\pi i}\int_0^\infty\frac{\sqrt[3]{\mathfrak{z}}(t-\alpha\sqrt[3]{\mathfrak{z}})d\mathfrak{z}}{(\mathfrak{z}-a)^2(t^3-\mathfrak{z})}+\frac{\beta t}{9\sqrt[3]{a^2}(\beta\sqrt[3]{a}-t)^2}
\end{aligned}\right\}=\frac{t^3}{(t^3-a)^2}$$

Es sind nun die Gebiete der t-Ebene ausfindig zu machen, für welche diese drei Gleichungen Giltigkeit haben. Zu dem Ende suchen wir die Curven in der t-Ebene auf, die den Integrationscurven S der $\mathfrak{z}$-Ebene entsprechen. Die Beziehung zwischen der $\mathfrak{z}$-und t'-Ebene wird durch die Gleichung $\mathfrak{z}=t^3$ bewerkstelligt. Im ersten Falle verläuft S im ersten Blatte. In der t'-Ebene entspricht dieser Contour S die positive reelle t-Axe und die vom Null- und Unendlichkeitspunkt begrenzte Gerade, welche mit der Abscissenaxe den Winkel $\frac{2\pi}{3}$ einschliesst. Somit

hat die Gleichung 1) für Werthe t, die sich innerhalb dieses Winkelraumes I der Fig. 2b befinden, Gültigkeit. Ausserhalb dieses Raumes ist die rechte Seite der Gleichung durch Null zu ersetzen.

Im zweiten Falle entsprechen der Contour S_2 die beiden durch den Null- und Unendlichkeitspunkt begrenzten Geraden, die den Winkelraum eingrenzen, der in Fig. 2b durch II bezeichnet ist. Die Gleichung 2) gilt somit für den Winkelraum II in Fig. 2b. Für Werthe t, die den Räumen I und III entsprechen, ist die rechte Seite der Gleichung 2) durch Null zu ersetzen.

In gleicher Weise sieht man, dass die Gleichung 3) im Raume III der Fig. 2b Gültigkeit hat, während für die Räume I und II die rechte Seite der Gleichung durch Null zu ersetzen ist.

Zweites Beispiel.

Wir setzen diesmal $G(\mathfrak{z}) = \mathfrak{z}^3$, $f(\mathfrak{z}) = \frac{1}{(\mathfrak{z}-a)^n}$ wobei $n \geq 1$, und wählen als Contouren S nach einander die Ordinatenaxe, die Abscissenaxe und die mit der positiven Abscissenaxe um 45° und 135° geneigten geraden Linien.

Ferner soll noch die gerade Linie $y = b$ als Contour S gewählt werden, wenn $\mathfrak{z} = x + iy$. Der Punkt $\mathfrak{z} = a$ soll stets ausserhalb der Elementarflächen zu liegen kommen.

Für diese fünf Contouren S' ist somit der Integralausdruck:

$$\Phi(t) = \frac{3}{2\pi i}\int \frac{\mathfrak{z}^2 d\mathfrak{z}}{(\mathfrak{z}-a)^n(\mathfrak{z}^3-t)}$$

zu interpretiren.

1. für $x = 0$ erhalten wir:

$$\Phi(t) = \frac{3}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(iy)^2 dy}{(iy-a)^n[(iy)^3-t]} =$$

$$= \frac{3}{2\pi}\int_0^{\infty} \left\{\frac{1}{(-1)^n(iy+a)^n(t-iy^3)} + \frac{1}{(iy-a)^n(t+iy^3)}\right\} y^2 dy$$

wenn $n = 1$:

$$\Phi(t) = -\frac{3}{\pi}\int_0^{\infty} \frac{(y^4+nt)\, y^2 dy}{(y^2+a^2)(t^2+y^6)}.$$

Setzen wir in die Gleichung:

$$u+iv = t' = (x+iy)^3$$

$x=0$, so erhalten wir $v=-y^3$; — die Ordinatenaxe der t-Ebene ist somit für den Integralausdruck eine Linie, in welcher er unendlich wird.

Da $G(\mathfrak{z})-t=0$ in der Elementarfläche, die von der Ordinatenaxe begrenzt wird, d. i. die links von derselben gelegene Halbebene, nur einen oder zwei Wurzelpunkte liefert, so bestehen folgende drei Gleichungen:

$$\Phi(t) = \begin{cases} \dfrac{1}{(\alpha\sqrt[3]{t-a})^n} & \text{für die Räume II und III} \\ \dfrac{1}{(\sqrt[3]{t-a})^n} + \dfrac{1}{(\alpha\sqrt[3]{t-a})^n} & \text{für den Raum IV} \\ \dfrac{1}{(\alpha\sqrt[3]{t-a})^n} + \dfrac{1}{(\beta\sqrt[3]{t-a})^n} & \text{für den Raum I} \end{cases}$$

der Fig. 3*b*.

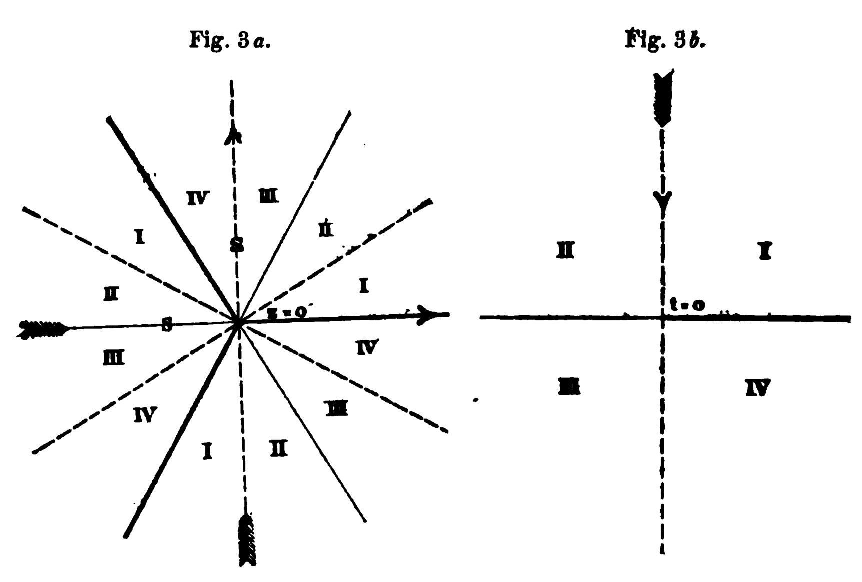


Fig. 3*a*. Fig. 3*b*.

Diese beiden letzten Ausdrücke sind ineinander unmittelbar fortsetzbar und können als Functionszweige einer Function angesehen werden.

2. Für $y=0$ erhalten wir:

$$\Phi(t)=\frac{3}{2\pi i}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{x^2dx}{(x-a)^n(x^3-t)},$$

wenn $n=1$

$$\Phi(t)=\frac{3}{\pi i}\int_0^{\infty}\frac{x^2(x^4+at)dx}{(a^2-x^2)(t^2-x^6)}.$$

Die Unstetigkeitslinie ist in diesem Falle die Abscissenaxe der t-Ebene. Da für Punkte t der unteren Hälfte der t-Ebene die Gleichung $\mathfrak{z}^3-t=0$ stets nur eine Wurzel hat, die einen Punkt für die obere Hälfte der $\mathfrak{z}$-Ebene liefert und für Punkte t der oberen t-Ebene, deren zwei von derselben Eigenschaft besitzt, so gelten folgende Gleichungen für Werthe t

$$\Phi(t)=\begin{cases}\dfrac{1}{(\sqrt[3]{t}-a)^n}, & \text{die der oberen } t\text{-Ebene}\\[2ex] \dfrac{1}{(\sqrt[3]{t}-a)^n}+\dfrac{1}{(\alpha\sqrt[3]{t}-a)^n}, & \text{die der untern } t\text{-Ebene}\end{cases}$$

entsprechen. Man vergleiche mit diesem Resultat die Figg. 3*a* u. 3*b*

3. Für $x=y$ erhalten wir:

$$\Phi(t)=\frac{3(1+i)^3}{2\pi i}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{x^2dx}{((1+i)x-a)^n((1+i)^3x^3-t)}$$

wenn $n=1$

$$\Phi(t)=\frac{3(1+i)^3}{\pi i}\int_0^{\infty}\frac{x^2[(1+i)^4x^4+at]dx}{[x^2(1+i)^2-a^2][x^6(1+i)^6-t^2]}$$

In der t-Ebene ist die gerade Linie, welche durch den Ursprung geht und mit der positiven Abscissenaxe einen Winkel von 135° einschliesst, eine Unstetigkeitslinie. (Fig. 4.)

Wir erhalten in diesem Falle für $\Phi(t)$ folgende Ausdrücke:

$$\Phi(t)=\begin{cases}\dfrac{1}{(\sqrt[3]{t}-a)^n} & \text{im Raume IV}b\\[2ex] \dfrac{1}{(\alpha\sqrt[3]{t}-a)^n} & \text{in den Räumen I und II}a\end{cases}$$

$$\Phi(t) = \frac{1}{(\sqrt[3]{t}-a)^n} + \frac{1}{(\alpha\sqrt[3]{t}-a)^n}$$ in den Räumen II*b*, III und IV*a* der Fig. 4*b*.

Fig. 4*a*.

Fig. 4*b*.

4) Für $x = -y$ erhalten wir:

$$\Phi(t) = -\frac{3(1-i)^3}{2\pi i}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{x^2 dx}{[(1-i)x-a]^n[(1-i)^3x^3-t]}$$

wenn $n = 1$

$$\Phi(t) = -\frac{3(1-i)^3}{\pi i}\int_0^{\infty}\frac{x^2\{(1-i)^4x^4+at\}\,dx}{[(1-i)^2x^2-a^2][(1-i)^6x^6-t^2]}$$

Die durch den Ursprung der t-Ebene gehende gerade Linie, die mit der Abscissenaxe einen Winkel von 45° einschliesst, ist hier eine Unstetigkeitslinie.

$\Phi(t)$ ist folgenden Ausdrücken gleich:

$$\Phi(t) = \begin{cases} \dfrac{1}{(\alpha\sqrt[3]{t}-a)^n} & \text{in den Räumen III}b\text{ und IV} \\ \dfrac{1}{(\beta\sqrt[3]{t}-a)^n} & \text{im Raume I}a \\ \dfrac{1}{(\alpha\sqrt[3]{t}-a)^n} + \dfrac{1}{(\beta\sqrt[3]{t}-a)^n} & \text{in den Räumen I}b\text{, II und} \end{cases}$$

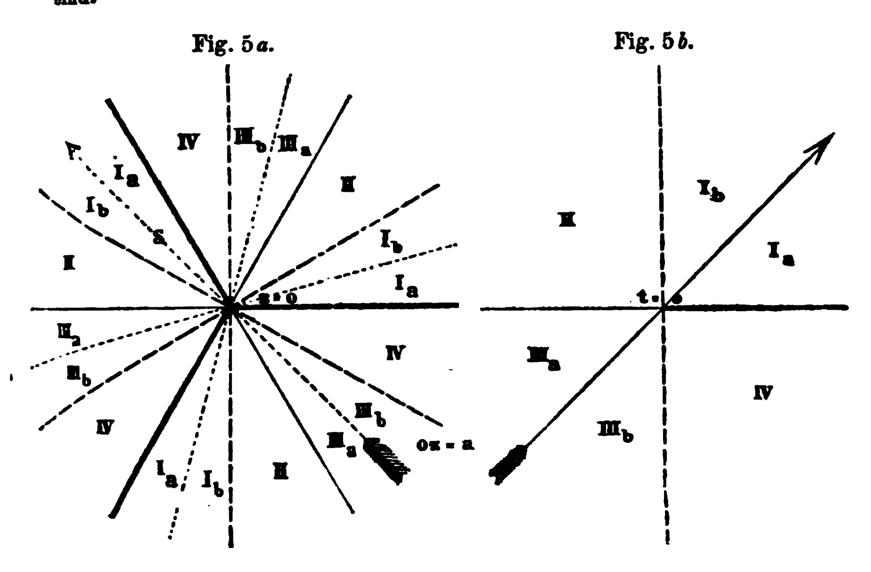
III *a* der Fig. 5*b*.

5) Für $y = -b$ erhalten wir:

$$\Phi(t) = \frac{3}{2\pi i}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\frac{(x-bi)^2 dx}{[x-(a+bi)]^n[(x-bi)^3-t]},$$

wobei $a = \alpha_1 - i\alpha_2$ und $b < \alpha_2$, wenn b und α_2 positive Grössen sind.

Fig. 5a. Fig. 5b.



Da das Bild der geraden Linie $y = -b$ vermöge der Transformationsgleichung $\mathfrak{z}^3 - t' = 0$ in der t'-Ebene eine Curve 3ter Ordnung ist, so hat in dieser Curve $\Phi(t)$ eine Unstetigkeitslinie. Durch diese wird die t-Ebene in drei Theile getheilt, in welchen $\Phi(t)$ verschiedene Functionen definirt.

$$\Phi(t) = \begin{cases} \dfrac{1}{(\sqrt[3]{t}-a)^n} + \dfrac{1}{(\alpha\sqrt[3]{t}-a)^n} + \dfrac{1}{(\beta\sqrt[3]{t}-a)^n} = -\dfrac{3a^2}{a^3-t} & \text{im Raume I} \\[2ex] \dfrac{1}{(\sqrt[3]{t}-a)^n} + \dfrac{1}{(\alpha\sqrt[3]{t}-a)^n} & \text{in den Räumen III und IV} \\[2ex] \dfrac{1}{(\sqrt[3]{t}-a)^n} + \dfrac{1}{(\beta\sqrt[3]{t}-a)^n} & \text{im Raume II} \\[2ex] \dfrac{1}{(\sqrt[3]{t}-a)^n} & \text{im Raume V der Fig. 6}b. \end{cases}$$

3. Beispiel.

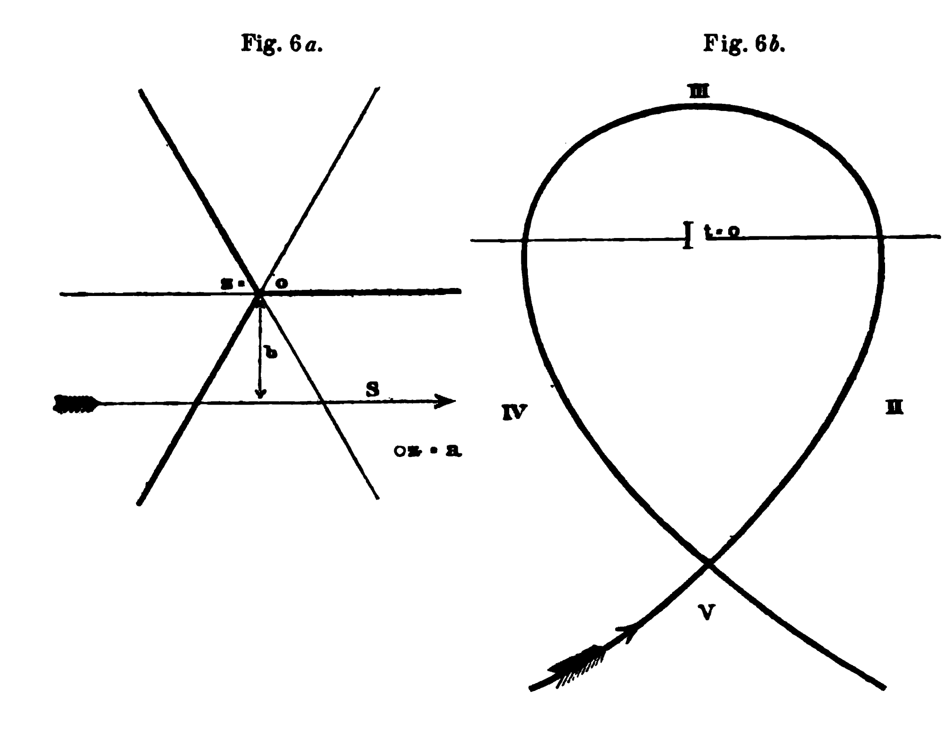
Wir setzen schliesslich $G(\mathfrak{z}) = \mathfrak{z}^3$, $f(\mathfrak{z}) = \dfrac{1}{\sqrt{(1-\mathfrak{z}^2)(1-k^2\mathfrak{z}^2)}}$ und wählen als Contour S' die gerade Linie $y = -b$, wie im letzten Beispiele.

Wir erhalten:

$$\Phi(t) = -\frac{3}{2\pi i}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{(x-ib)^2 dx}{[(x-ib)^3-t]\sqrt{[1-(x-ib)^2][1-k^2(x-ib)^2]}}.$$

Die Unstetigkeitslinie dieses Integralausdruckes ist die Curve dritter Ordnung des letzten Beispiels. Durch diese wird die t-Ebene wiederum in drei Theile getheilt, in welchen $\Phi(t)$ folgende Functionen definirt:

Fig. 6*a*. Fig. 6*b*.



$$\Phi(t) = \begin{cases} \dfrac{1}{\sqrt{(1-\alpha\sqrt[3]{t^2})(1-k^2\alpha\sqrt[3]{t^2})}} & \text{in den Räumen III und IV} \\ \dfrac{1}{\sqrt{(1-\beta\sqrt[3]{t^2})(1-k^2\beta\sqrt[3]{t^2})}} & \text{im Raume II} \\ \dfrac{1}{\sqrt{(1-\alpha\sqrt[3]{t^2})(1-k^2\alpha\sqrt[3]{t^2})}} + & \\ \dfrac{1}{\sqrt{(1-\beta\sqrt[3]{t^2})(1-k^2\beta\sqrt[3]{t^2})}} & \text{im Raume V} \\ 0 \text{ im Raume I der Fig. 6}b. & \end{cases}$$

Bei diesen Beispielen wurde von folgendem leicht zu beweisenden Satze Anwendung gemacht:

Wenn in einem Punkte der Contour S $G(\mathfrak{z})$ einfach oder mehrfach algebraisch unendlich, und $f(\mathfrak{z})$ in demselben Punkte einfach oder mehrfach Null wird, so wird dadurch die Bedeutung von $\Phi(t)$ nicht geändert.

XVII. SITZUNG VOM 8. JULI 1886.

Der Vorsitzende gibt Nachricht von dem am 1. Juli l. J. in Wien erfolgten Ableben des ausländischen correspondirenden Mitgliedes, Sr. Excellenz des kaiserl. russischen geheimen Rathes Herrn Dr. Hermann Abich.

Die anwesenden Mitglieder erheben sich zum Zeichen des Beileides von ihren Sitzen.

Die Direction des k. k. militär-geographischen Institutes übermittelt die 32. Lieferung (15 Blätter) der neuen Specialkarte der österr.-ungar. Monarchie (1 : 75000).

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang übersendet eine Arbeit des c. M. Herrn Prof. F. Exner, betitelt: „Zur Photometrie der Sonne".

Herr Prof. v. Lang übersendet ferner eine Arbeit: „Über unipolare Induction", von den Herren Prof. F. Exner und Dr. P. Czermak.

Herr Prof. Dr. J. Habermann übersendet eine im Laboratorium der technischen Hochschule in Brünn ausgeführte Arbeit: „Zur Kenntniss der Kohlenhydrate", I. Abhandlung, von den Herren M. Hönig und St. Schubert.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über einige geeignete praktische Methoden zur Photographie des Spectrums in seinen verschiedenen Bezirken mit sensibilisirten Bromsilberplatten", von Herrn Prof. Dr. J. M. Eder an der Staatsgewerbeschule in Wien.
2. „Zur graphischen Auswerthung der Functionen mehrerer Veränderlichen", von Herrn August Adler, Assistent an der technischen Hochschule in Wien.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Untersuchung von Herrn Dr. S. Zeisel: „Zum quantitativen Nachweise von Methoxyl."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Schmidt Adolf, Geologie des Münsterthales im Badischen Schwarzwalde. I. Das Grundgebilde. Heidelberg, 1886; 8°.

Über eine Classe von algebraisch auflösbaren Gleichungen fünften, sechsten und siebenten Grades.

Von Dr. **Max Mandl.**

(Mit 2 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Mai 1886.)

Der wesentliche Inhalt der vorliegenden Arbeit besteht in dem Satze: „Wenn drei Wurzeln einer algebraischen Gleichung $n$ten Grades mit einander eine arithmetische Progression bilden, so ist die Auflösung der Gleichung zurückführbar auf die Auflösung einer Gleichung vom höchstens $n-3$ten Grade". Es kann zunächst die Frage entstehen, welche Beziehungen zwischen den Coëfficienten einer Gleichung bestehen müssen, damit ihre Wurzeln die geforderte Eigenschaft haben. Da zwei beliebige Wurzeln gewiss als Glieder einer arithmetischen Reihe betrachtet werden können, so enthält die Forderung, dass irgend eine dritte sich dieser Progression anschliessen solle, eine einfache Bedingung, deren mathematischer Ausdruck in einer einzigen Gleichung zwischen den Coëfficienten zu suchen sein wird, welche in folgender Weise erhalten werden kann.

Es sei die Gleichung in der Form gegeben:

$$f(x) = a_0 x^n + a_1 x^{n-1} + \ldots\ldots + a_{n-1} x + a_n = 0$$

und bezeichnen x_0, x_1, x_2 drei Wurzeln der Gleichung, so muss irgend eine der möglichen Differenzen

$$(x_0 - x_1) - (x_1 - x_2) = x_0 + x_2 - 2x_1$$

verschwinden und wir finden daher die nothwendige und hinreichende Bedingung dafür, dass irgend drei Wurzeln in arithmetischer Progression stehen, indem wir das Product aller möglichen Trinome von der Form $x_0 + x_2 - 2x_1$ bilden und dasselbe gleich Null setzen; also

$$S = \Pi(x_0 + x_2 - 2x_1) = 0.$$

Die linke Seite dieser Gleichung, welche mit S bezeichnet werden soll, ist eine symmetrische Function aller Wurzeln, und somit durch die Coëfficienten der Gleichung darstellbar; ferner muss sie als eine Function der Wurzeldifferenzen der bekannten Differentialgleichung

$$n.a_0.\frac{dS}{da_1}+(n-1)a_1.\frac{dS}{da_2}+(n-2)a_2\frac{dS}{da_3}+\ldots.+a_{n-1}\frac{dS}{da_n}=0$$

genügen, und endlich stellt S nach Multiplication mit einer entsprechenden Potenz von a_0 eine homogene ganze Function der Coëfficienten dar, deren Grad und Gewicht (im Cayley'schen Sinne) wir ermitteln wollen.

Die Anzahl der möglichen Differenzen von der Form $x_0+x_2-2x_1$ ist offenbar gleich $\frac{1}{2}n(n-1)(n-2)$; denn aus den n Wurzeln der Gleichung kann man $\frac{n(n-1)(n-2)}{1.2.3}$ verschiedene Gruppen von je drei Wurzeln bilden, und jede dieser Gruppen liefert drei Differenzen von obiger Form. Das Gewicht von S, welches bekanntlich nichts anderes ist, als dessen Grad in Bezug auf die Wurzeln ist demnach

$$\text{Gewicht}=\tfrac{1}{2}n(n-1)(n-2).$$

Was nun den Grad von S in Bezug auf die Coëfficienten anbelangt, so ist dieser gleich dem Exponenten der höchsten Potenz irgend einer Wurzel, also etwa x_0, welche in dem Producte

$$\Pi(x_0+x_2-2x_1)$$

auftritt, oder demnach auch gleich der Anzahl der trinomischen Factoren von Π, in denen x_0 überhaupt vorkommt. Diese Anzahl ist aber gleich $\frac{3}{2}.(n-1)(n-2)$; daher

$$\text{Grad}=\frac{3}{2}(n-1)(n-2).$$

Nachdem nun Grad und Gewicht von S bekannt sind, kann man den literalen Theil von S mit vorläufig unbestimmten Coëfficienten hinschreiben. Diese Coëfficienten lassen sich aber dadurch bestimmen, dass S die früher angeführte partielle Differentialgleichung identisch erfüllen muss. So wäre z. B. für die

Gleichung dritten Grades, also für $n=3$, S eine homogene Function der Coëfficienten a_0, a_1, a_2, a_3 vom Grade drei, und vom Gewichte drei und hätte demnach die Form

$$S = Aa_1^3 + Ba_0 a_1 a_2 + Ca_0^2 a_3.$$

Durch Anwendung obiger Differentialgleichung findet man

$$3a_0(3Aa_1^2 + Ba_0 a_2) + 2a_1 Ba_0 a_1 + a_2 Ca_0^2 = 0,$$

somit

$$B = -\frac{9}{2}A, \quad C = \frac{27}{2}A$$

und wenn man von einem irrelevanten numerischen Factor absieht

$$S = 2a_1^3 - 9a_0 a_1 a_2 + 27a_0^2 a_3.$$

Wir wenden uns nunmehr zum Beweise des Eingangs ausgesprochenen Satzes:

> „Wenn drei Wurzeln einer Gleichung n^{ten} Grades in arithmetischer Progression stehen, so ist die Auflösung der Gleichung zurückführbar auf die Auflösung einer Gleichung vom höchstens $n-3^{\text{ten}}$ Grade"

und bemerken im vorhinein, dass die Methode des Beweises zugleich einen Ausdruck für S liefern und ein Verfahren angeben wird, nach welchem die in arithmetischer Progression stehenden Wurzeln berechnet werden können, wobei wiederum eine Gleichung vom höchstens $n-3^{\text{ten}}$ Grade aufzulösen sein wird.

Bezeichnen wir die in arithmetischer Progression stehenden Wurzeln der Gleichung $f(x)=0$ mit x_0, x_1, x_2, so dass

$$x_0 = x_1 - h, \quad x_2 = x_1 + h,$$

so wird die gegebene Gleichung nicht nur befriedigt für $x = x_1$, sondern auch für $x = x_1 + h$ und $x = x_1 - h$, daher

$$f(x_1) = 0, \; f(x_1 + h) = 0, \; f(x_1 - h) = 0,$$

oder mit andern Worten: die Gleichungen

$$f(x) = 0, \quad f(x+h) = 0, \quad f(x-h) = 0 \qquad \text{I)}$$

haben für einen bestimmten Werth von h eine gemeinschaftliche Lösung $x = x_1$. Die Relation zwischen den Coëfficienten der

ursprünglichen Gleichung, welche für die angenommene Eigenschaft der Wurzeln charakteristisch ist, und die wir früher mit $S=0$ bezeichnet hatten, kann erhalten werden, indem man h und x aus den drei Gleichungen I) eliminirt. Das Eliminationsresultat lässt sich nach Sylvester immer in Determinantenform darstellen, da die drei Gleichungen in Bezug auf die Variabeln von demselben Grade sind. Es wird sich indess eine Determinante niedrigeren Grades als Resultante aufstellen lassen, wenn man von dem Sylvester'schen Verfahren abstrahirt und dafür den speciellen Bau der Gleichungen berücksichtigt.

Wenn wir für

$$f'(x),\ \frac{1}{1.2.}f''(x),\ \frac{1}{1.2.3}f'''(x), \ldots \frac{1}{n!}f^{(n)}(x)$$

beziehungsweise die Bezeichnungen $f_1, f_2, f_3 \ldots f_n$ einführen, dann lässt sich die zweite der Gleichungen I) folgendermassen schreiben:

$$f(x+h)=f+hf_1+h^2f_2+h^3f_3+\ldots h^nf_n=0.$$

Nun ist nach früherem $f=0$, und da man ohne Beschränkung der Allgemeinheit annehmen darf, dass die ursprüngliche Gleichung keine wiederholten Wurzeln enthält, so ist auch h von Null verschieden, und man darf durch h dividiren; dadurch entsteht aus der letzten Gleichung

$$f_1+hf_2+h^2f_3+h^3f_4+\ldots h^{n-1}f_n=0; \qquad \text{II)}$$

dieselbe Operation auf die dritte Gleichung des Systems I) angewendet, würde ein Resultat liefern, welches sich von der Gleichung II) nur um das Vorzeichen von h unterscheidet, nämlich:

$$f_1-hf_2+h^2f_3-\ldots+(-1)^{n-1}h^{n-1}f_n=0. \qquad \text{III)}$$

Aus II) und III) folgt durch Addition und Subtraction, dass die Summe derjenigen Glieder, welche nur die geraden Potenzen von h enthalten, für sich verschwindet und ebenso die Summe der Glieder mit den ungeraden Potenzen von h, und nachdem man in der letzteren durch h dividiren darf, so erhält man schliesslich zwei Gleichungen, welche bezüglich der Variabeln h sich auf den halben Grad reduciren lassen, weil sie nur gerade Potenzen

von h enthalten, sie lauten:

$$f_1 + h^2 f_3 + h^4 f_5 + \ldots\ldots = 0 \qquad \text{IV)}$$

und

$$f_2 + h^2 f_4 + h^4 f_6 + \ldots\ldots = 0. \qquad \text{V)}$$

Um den Grad von IV) und V) in Bezug auf h^2 zu erkennen, sondern wir die beiden Fälle, in denen $f(x)$ von geradem und ungeradem Grade ist.

I. Fall: $n = 2r$,

dann lauten die Gleichungen IV) und V)

$$\begin{aligned} f_1 + h^2 f_3 + h^4 f_5 + \ldots\ldots \quad h^{2r-2} f_{2r-1} &= 0 \\ f_2 + h^2 f_4 + h^4 f_6 + \ldots\ldots \quad h^{2r-2} f_{2r} &= 0 \end{aligned}$$

und sind somit in Bezug auf h^2 beide vom Grade $r-1 = \frac{n-2}{2}$.

II. Fall: $n = 2r+1$,

dann lauten die Gleichungen IV) und V)

$$\begin{aligned} f_1 + h^2 f_3 + h^4 f_5 \ldots\ldots \quad h^{2r} f_{2r+1} &= 0 \\ f_2 + h^2 f_4 + h^4 f_6 \ldots\ldots \quad h^{2r-2} f_{2r} &= 0 \end{aligned}$$

und sind somit bezüglich h^2 von den Graden

$$r = \frac{n-1}{2} \text{ und } r-1 = \frac{n-3}{2}.$$

Durch Elimination von h^2 aus IV) und V) erhält man eine Gleichung $F(x) = 0$, welche mit $f(x) = 0$ jedenfalls die Lösung $x = x_1$ gemein hat.

Die Resultante von $f(x) = 0$ und $F(x) = 0$ muss daher verschwinden und stellt nichts anderes dar, als die früher besprochene Function S der Coëfficienten; denn sie ist die nothwendige, und, wie sich sogleich zeigen wird, auch die hinreichende Bedingung für die fragliche Eigenschaft der Wurzeln.

Im einfachsten Falle ist x_1 die einzige gemeinschaftliche Wurzel von $f(x) = 0$ und $F(x) = 0$ und kann entweder durch Ermittlung des grössten gemeinschaftlichen Theilers von $f(x)$ und $F(x)$, oder auch als Quotient zweier Unterdeterminanten von S erhalten werden.

Substituirt man x_1 in III) und IV), so haben diese beiden Gleichungen in Bezug auf die Variable h^2 mindestens eine Lösung

η gemein, weil die Resultante der beiden Gleichungen, nämlich $F(x_1)$ verschwindet. η wird zugleich die einzige gemeinschaftliche Wurzel sein, wenn die betrachteten Wurzeln der ursprünglichen Gleichung x_0, x_1, x_2 die einzigen sind, welche eine aritmethische Progression bilden. In diesem Falle wird sich η abermals entweder durch das Verfahren des grössten gemeinschaftlichen Divisors oder in Determinantenform, jedenfalls aber in rationaler Form ergeben. Die drei Wurzeln von $f(x) = 0$, welche in arithmetischer Progression stehen, ergeben sich demnach als

$$x_1 - \sqrt{\eta},\ x_1,\ \ x_1 + \sqrt{\eta},$$

so dass die gegebene Gleichung auf den n—3ten Grad reducirt werden kann.

Minder einfach gestaltet sich die Reduction der Gleichung wenn die betrachteten Wurzeln x_0, x_1, x_2 nicht die einzigen sind, welche mit einander eine arithmetische Reihe bilden; aber auch hier kommt es höchstens auf die Auflösung einer Gleichung vom n—3ten Grade an. In diesem Falle können nämlich einer gemeinschaftlichen Wurzel x_1 von $f(x) = 0$ und $F(x) = 0$ auch mehrere Werthe von h^2 entsprechen, im ganzen natürlich höchstens so viele, als die Gleichungen IV) und V) gemeinschaftliche Wurzeln in h^2 überhaupt zu besitzen fähig sind. Ist der Grad von $f(x)$ eine gerade Zahl, so ist nach Früherem der Grad von jeder der Gleichungen IV) und V) gleich $\frac{n-2}{2}$ und h^2 kann demnach höchstens $\frac{n-2}{2}$ Werthe annehmen, welche durch Auflösung einer der Gleichungen IV) und V) resultiren. Nun ist aber $\frac{n-2}{2}$ höchstens gleich n—3, sobald n ein gerade Zahl grösser als drei bedeutet.

Im andern Falle, wo der Grad n der ursprünglichen Gleichung eine ungerade Zahl ist, fanden wir früher, dass Gleichung IV) vom $\frac{n-1}{2}$ten, Gleichung V) dagegen vom $\frac{n-3}{2}$ten Grade ist, und da beide Gleichungen für $x = x_1$ einen gemeinschaftlichen Factor haben, aus welchem h^2 zu bestimmen ist, so kann dieser Factor höchstens vom Grade $\frac{n-3}{2}$ sein. Nur in einem Falle könnte die Bestimmungsgleichung für h^2 den nächst höheren

Grad $\frac{n-1}{2}$ erreichen, wenn nämlich für $x = x_1$ die Gleichung V) identisch befriedigt wäre, d. h. wenn ihre Coëfficienten sämmtlich verschwinden würden, wenn also

$$f_2(x_1) = 0;\ f_4(x_1) = 0;\ f_6(x_1) = 0 \ldots\ldots f_{n-1}(x_1) = 0. \qquad \text{VI)}$$

Dann wäre aber $f(x) = 0$ überhaupt auf den $\frac{n-1}{2}^{\text{ten}}$ Grad zurückführbar; denn bezeichnen wir die Auflösung der linearen Gleichung $f_{n-1}(x) = 0$ wieder mit x_1 und transformiren die Gleichung mittelst der Substitution $x = y + x_1$, so lautet die neue Gleichung, nach Potenzen von y geordnet,

$$f(y+x_1) = f(x_1) + yf_1(x_1) + y^2 f_2 f x_1) + \ldots\ldots$$
$$+ y^{n-1} f_{n-1}(x_1) + y^n f_n(x_1) = 0$$

und da x_1 sämmtliche Gleichungen VI) befriedigt, so fällt dass 1., 3, 5; .....n^{te} Glied weg, und die Gleichung nimmt nach Unterdrückung der selbstverständlichen Wurzel $y = 0$ die Gestalt an:

$$f_1(x_1) + y^2 f_3(x_1) + y^4 f_5(x_1) + \ldots\ldots y^{n-1} f_n(x_1) = 0,$$

welche mit Gleichung IV) bis auf die Bezeichnung der Unbekannten identisch ist. Das heisst also: Wenn die Gleichung V) durch die Substitution $x = x_1$ identisch erfüllt wird, so liefert IV) die sämmtlichen Wurzeln der Gleichung $f(x) = 0$, welche demnach paarweise symmetrisch gegen den Punkt x_1 in der Zahlenebene liegen müssen. Ist nun $n = 3$, so zeigt die Gradzahl $\frac{n-1}{2}$ eine lineare Gleichung an, bedeutet aber n irgend eine ungerade Zahl grösser als 3, so ist $\frac{n-1}{2}$ wiederum höchstens gleich $n-3$.

Die Bestimmung von h^2 führt daher auf eine Gleichung, welche den $n-3^{\text{ten}}$ Grad nicht übersteigt, und es ist jetzt die Frage, wie dadurch die gegebene Gleichung unter allen Umständen auf den $n-3^{\text{ten}}$ Grad reducirt werden kann.

Haben zunächst $f(x)$ und $F(x)$ nur einen linearen Factor gemeinsam, dann ergibt sich wie früher erwähnt, x_1 in rationaler Form und durch Einführung seines Werthes in IV) und V) erhält man eine Anzahl von Werthen für h^2, von denen jeder ein

Paar von Wurzeln der gegebenen Gleichung definirt. Im einfachsten Falle erhält man auf diese Weise ein einziges Paar von Wurzeln, mit x_1 zusammen also drei, wonach $f(x) = 0$ auf den $n-3$ten Grad reducirt werden kann. Haben $f(x)$ und $F(x)$ einen Theiler zweiten oder dritten Grades mit einander gemein, so liefert dieser, gleich Null gesetzt, zwei, respective drei Werthe für x_1 und zu jedem derselben lässt sich eine Anzahl von Werthen für h^2 finden, so dass sich durch diesen Process im Ganzen jedenfalls mehr als drei Wurzeln der ursprünglichen Gleichung ergeben, wodurch der Grad der Gleichung sogar unter $n-3$ erniedrigt werden kann.

Ist allgemein der grösste gemeinschaftliche Factor von $f(x)$ und $F(x)$ gleich $\varphi(x)$, so lässt sich $f(x)$ in zwei Factoren zerlegen, also $f(x) = \varphi(x)\,\psi(x)$, wobei $\varphi(x)$ sämmtliche Wurzeln x_1 enthält, welche als mittlere Glieder einer dreigliederigen arithmetischen Reihe betrachtet werden können, und $\psi(x)$ den Quotienten bedeutet, welcher bei der Division von $f(x)$ durch $\varphi(x)$ entsteht. Es sind nun drei Fälle möglich:

1. Die Gradzahlen beider Factoren ψ und φ sind einzeln nicht grösser als $n-3$; dann leuchtet der aufgestellte Satz nach dem Vorhergehenden unmittelbar ein.
2. Der Grad von ψ ist grösser als $n-3$, folglich jener von φ kleiner als 3, also entweder $= 2$ oder $= 1$; dann kann man, wie früher erwähnt, durch Auflösung der Gleichungen IV) und V) mindestens zwei neue Wurzeln gewinnen, so dass auch hier der Grad der Endgleichung höchstens $n-3$ beträgt.
3. Der Grad von φ sei grösser als $n-3$, somit jener von ψ kleiner als 3; in diesem Falle sind die Gleichungen IV) und V) nicht ohne weiters zur Auffindung neuer Wurzeln verwendbar, weil dazu bekanntlich die Kenntniss mindestens einer Wurzel von $\varphi(x) = 0$ erforderlich wäre, welch' letztere Gleichung hier von einem höheren als dem $n-3$ten Grade ist. Aber auch in diesem letzten Falle gelingt die angestrebte Reduction durch folgende Überlegung:

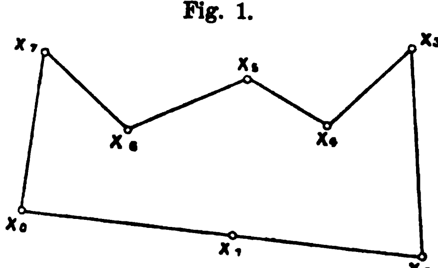
Zunächst soll nachgewiesen werden, dass φ höchstens den $n-2$ten Grad erreichen kann; φ enthält nämlich alle jene Wurzeln, welche als mittlere Glieder einer dreigliederigen arithme-

tischen Reihe auftreten und solcher Mittelglieder kann es bei beliebigen n Elementen höchstens $n-2$ geben. Denn denkt man sich die Wurzeln der Gleichung $f(x) = 0$ durch Punkte in der Zahlenebene dargestellt, so kann man dieselben als Eckpunkte eines Polygons betrachten. Soll nun ein Eckpunkt dieses Polygons einer Wurzel entsprechen, welche als Mittelglied einer dreigliederigen Reihe betrachtet werden kann, so muss der fragliche Punkt auf der Verbindungslinie zweier anderer Wurzelpunkte liegen und diese Verbindungslinie halbiren. Somit ist von der in Rede stehenden Eigenschaft jeder Eckpunkt des Polygons, welcher an einem ausspringenden[1] Winkel liegt, ausgeschlossen und es kommen höchstens diejenigen Punkte in Betracht (Fig. 1). welche an einem einspringenden oder gestreckten[1] Winkel liegen, Die Gleichung $\varphi(x) = 0$ wird daher von um so niedrigerem Grade sein, je mehr Eckpunkte des Polygones an ausspringenden Winkeln liegen; der günstigste Fall dagegen ist der, wo sämmtliche Wurzelpunkte in einer Geraden liegen (Fig. 2), und bei entsprechender Anordnung können sämmtliche Wurzeln centra von dreigliederigen Reihen sein, ausgenommen die Endpunkte der Geraden. $\varphi(x)$ ist also höchstens vom Grade $n-2$, und es ist wichtig, den Grad von $\varphi(x)$ zu untersuchen; denn wäre derselbe beispielsweise $= n$, so wäre $\varphi(x)$ mit $f(x)$ identisch und der Erfolg der ganzen Betrachtung illusorisch.

Findet man in einem gegebenen Falle $\varphi(x)$ wirklich vom $n-2$ten Grade, so ist $\psi(x)$ vom zweiten Grade und liefert durch

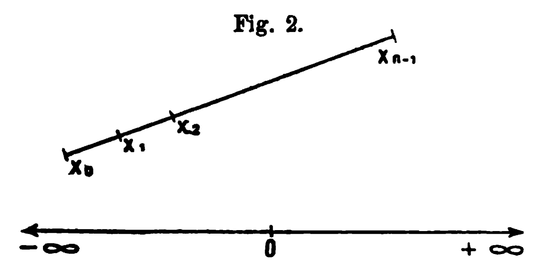
[1] Wir wollen von einem Eckpunkte des Polygons sagen, er liege an einem einspringenden Winkel, wenn sich keine unbegrenzte Gerade in der Ebene angeben lässt, welche, aus unendlicher Entfernung kommend, durch parallele Verschiebung den fraglichen Punkt erreicht, ohne schon früher irgendwo andere Eckpunkte passirt zu haben. Beim ausspringenden Winkel gibt es solcher Geraden eine unendliche Anzahl, beim gestreckten Winkel eine einzige. An ausspringenden Winkeln liegen demnach x_0 x_2 x_3 x_7. An einspringenden Winkeln liegen x_4 x_5 x_6; an einem gestreckten x_1.

Fig. 1.



Auflösung die Wurzeln x_0 und x_{n-1}, die einzigen, welche nicht als Mittelglieder arithmetischer Reihen betrachtet werden können. Es handelt sich jetzt nur mehr um die Auffindung einer Wurzel von $\varphi(x) = 0$ mit Hilfe einer Gleichung, die den n—3ten Grad nicht überschreitet. Bezeichnen wir mit x_1 die x_0 zunächst lie-

Fig. 2.



gende Wurzel, so muss sich auf der andern Seite von x_1 symmetrisch zu x_0 ebenfalls eine Wurzel x_2 vorfinden. Wir haben somit

$$\varphi(x_1) = 0 \text{ und } \varphi(x_2) = 0$$

und da

$$x_2 = x_1 + (x_1 - x_0),$$

so folgt nach dem Taylor'schen Satze:

$$\varphi(x_2) = \varphi(x_1) + (x_1 - x_0) \cdot \varphi_1(x_1) + (x_1 - x_0)^2 \varphi_2(x_1) + \ldots$$
$$+ (x_1 - x_0)^{n-2} \cdot \varphi_{n-2}(x_1) = 0,$$

nun ist aber $\varphi(x_1) = 0$ und $x_1 - x_0$ von Null verschieden, so dass man durch diese Differenz dividiren darf und man erhält somit zur Bestimmung von x_1 die Gleichung n—3ten Grades:

$$\varphi_1(x_1) + (x_1 - x_0)\varphi_2(x_1) + (x_1 - x_0)^2 \varphi_3(x_1) + \ldots$$
$$+ (x_1 - x_0)^{n-3} \varphi_{n-2}(x_1) = 0.$$

Schlussbemerkung.

Denkt man sich die Eingangs besprochene Function der Coëfficienten S für die allgemeine Gleichung n^{ten} Grades aufgestellt, so ist diese Gleichung für $S = 0$ in zwei rationale Factoren reductibel; für die Gleichungen 5ten, 6ten und 7ten Grades aber zeigt die Function S durch ihr Verschwinden an, dass diese Gleichungen algebraisch auflösbar sind, und man könnte sie demnach etwa eine Solutante der Gleichungen 5ten, 6ten und 7ten Grades nennen. Man könnte hieran noch Betrachtungen über die algebraische Beschaffenheit der Wurzeln knüpfen, welche durch das Verschwinden von S angezeigt werden, doch sei hier als Beispiel nur Folgendes angeführt:

„Wenn drei Wurzeln einer algebraischen Gleichung und keine andern in arithmetischer Progression stehen, so ist die mittlere der Wurzeln in rationaler Weise, die beiden andern aber durch Quadratwurzeln darstellbar“ und „wenn die Coëfficienten einer Gleichung 5ten Grades durch die Relation $S = 0$ verbunden sind, so hat die Gleichung mindestens eine rationale Wurzel, und die übrigen enthalten keine höhern Irrationalitäten als Quadratwurzeln.“

Schliesslich sei hier noch erwähnt, dass die Function S der Coëfficienten keine Invariante ist; denn wenn 3 Wurzeln einer Gleichung in arithmetischer Progression stehen, so haben die entsprechenden 3 Wurzeln nach Ausführung einer willkürlichen linearen Transformation — wie die Rechnung lehrt — dieselbe Eigenschaft nur dann, wenn die ursprüngliche Gleichung wiederholte Wurzeln hat, was von vorneherein ausgeschlossen worden war.

Über die Darstellung des Zusammenhanges zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustande der Materie durch die Isopyknen.

Von **Sigmund v. Wroblewski,**
Professor an der k. k. Universität in Krakau.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1886.)

Seit der Veröffentlichung der Untersuchungen von Andrews[1] und von Amagat[2] ist der Zusammenhang zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustande der Materie wiederholentlich zum Gegenstande eingehender Betrachtungen gemacht worden. Alle diese Betrachtungen gründen sich auf die Untersuchungen der Eigenschaften der Isotherme, einer Curve, welche bei der bestimmten Temperatur den Zusammenhang zwischen dem Druck und Volumen einer bestimmten Gasmenge wiedergibt. Man pflegt den Verlauf der Isotherme durch ein Diagramm zu versinnlichen, in welchem die bei einer bestimmten Temperatur beobachteten Drucke durch Ordinaten und die zugehörigen Volumina durch Abscissen dargestellt werden. Ein solches Diagramm, mehrere Isothermen enthaltend, gestattet den Überblick über den Zusammenhang zwischen den beiden Zuständen der Materie.

In diese Betrachtungsweise hat neulich Jamin[3] eine Abänderung hineingebracht, indem er für die Construction der Isotherme statt des Volumens dessen reciproken Werth, die Dichtigkeit, benutzte. Der Verlauf der Curve wird dann für die Dichtigkeit durch Ordinaten und für den Druck durch Abscissen festgestellt.

---

1 Andrews, Phil. Trans. for 1869 and 1876.

2 Amagat, Ann. de chim. et de phys. (5), 19, p. 345, 1880 und 22, p. 353, 1881.

3 Jamin, Compt. rend. 97, p. 10, 1883; auch in Exner's Repertorium 19, p. 728, 1883.

Obgleich diese beiden Betrachtungsweisen mit grossem Geschick in ihren Consequenzen verfolgt worden sind, so glaube ich doch, dass die nachfolgende Darstellung des Zusammenhanges zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustande der Materie, welche auf einer neuen Grundlage beruht, viel allgemeiner ist. Sie gestattet nicht nur, den ganzen Zusammenhang von einem neuen Gesichtspunkte zusammenzufassen, sondern sie führt auch zu einigen neuen Consequenzen, welche in den bereits erwähnten Betrachtungsweisen nicht enthalten oder wenigstens bis jetzt nicht ausgesprochen waren. Die hier mitzutheilende Darstellungsweise beruht auf einer neuen Art von Curven, die sowohl auf Flüssigkeiten wie auch auf Gase angewendet werden können und deren Verlauf den Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Drucke bei gegebener Dichtigkeit des Körpers angibt. Nehmen wir nämlich an, wir hätten eine gewisse Menge Gas oder Flüssigkeit von einer bestimmten Dichtigkeit, welche durch die Temperatur des Körpers und den Druck, dem der Körper unterworfen wird, bedingt ist. Ändert sich die Temperatur des Körpers, so muss auch der Druck geändert werden, damit die Dichtigkeit unverändert bleibt. Die Curve, welche diesen Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Druck angibt, will ich die Isopykne[1] oder die Curve der gleichen Dichtigkeit nennen.

Aus der Definition der Isopykne folgt, dass, wenn man für einen homogenen isotropen Körper ein System von Isopyknen zeichnet, diese Curven nirgends sich schneiden dürfen.

Der Verlauf von Isopyknen für einen gegebenen Körper kann nur durch Versuche ermittelt werden. Der Körper, auf welchen das meiste bis jetzt angesammelte Beobachtungsmaterial sich bezieht, ist zweifellos die Kohlensäure, und desshalb werde ich meine Betrachtungen auf diesen Körper beschränken. Das Verhalten der Kohlensäure in Bezug auf Druck, Volumen und Temperatur ist mit grösster Sorgfalt durch Regnault, Andrews und Amagat studirt und durch van der Waals,[2] Clausius[3] und

---

[1] Von ἰσο πυκνός.

[2] v. d. Waals, Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Leipzig 1881.

[3] Clausius, Wied. Ann. 9, p. 337, 1880.

Sarrau[1] mathematisch bearbeitet worden. Dessen ungeachtet reichen die bis jetzt aufgestellten Gleichungen der Isotherme für die Kohlensäure bei Weitem nicht aus, um den Verlauf der Isopyknen bei diesem Körper in allen ihren Theilen festzustellen. Ja, bei etwas ausgedehnterem Gebrauche führen sie sogar zu ganz unmöglichen und mit der Definition der Isopykne im Widerspruch stehenden Resultaten.

Man muss die durch Clausius[2] aufgestellte Zustandsgleichung für die Kohlensäure und zwar in der Form, welche ihr neulich Sarrau[3] gegeben hat, als eine sich am nächsten an das vorhandene Beobachtungsmaterial anschliessende Formel betrachten. Bedeuten T die absolute Temperatur, p den Druck in Atmosphären und v das Volumen (wobei als Einheit dasjenige Volumen gilt, welches die zum Versuch genommene Kohlensäure unter dem Drucke von einer Atmosphäre und bei 0° C. einnimmt), so ist nach Sarrau:

$$p = \frac{RT}{v-\alpha} - \frac{K\varepsilon^{-T}}{(v+\beta)^2}.$$

Für die in dieser Gleichung vorkommenden Constanten hat Sarrau zuletzt folgende Werthe gegeben:

$$R = \frac{1}{273}, \quad K = 0\cdot016551, \quad \varepsilon = 1\cdot00285, \quad \alpha = 0\cdot001150,$$
$$\beta = 0\cdot000703.$$

Zur Berechnung einer Isopykne für bestimmte, auf Wasser von 4° C. bezogene Dichtigkeit d kann diese Gleichung, die ich weiter kurzweg „Clausius-Sarrau'sche Gleichung" nennen werde, folgenderweise benutzt werden. Ist m die Masse der zu dem Versuche genommenen Kohlensäure und s ihr auf das Wasser von 4° C. bezogenes specifisches Gewicht, so ist:

$$m = vs$$

und der obigen Bemerkung in Bezug auf Volumeneinheit gemäss ist bei $v = 1$ $m = 0\cdot001977$. Man hat also nur das aus der Gleichung:

[1] Sarrau, Compt. rend. 101, p. 941, 994 und 1145, 1885.

[2] Über die Beziehung dieser Gleichung zu den früher aufgestellten Formeln von Rankine, Hirn, Recknagel und v. d. Waals sehe man Clausius, l. c. p. 347.

[3] Sarrau, l. c. p. 1145.

$$\frac{0 \cdot 001977}{d} = v$$

sich ergebende Volumen v in die Clausius-Sarrau'sche Gleichung zu setzen und für verschiedene Werthe von T entsprechende p zu berechnen. Die aus den zusammengehörigen Werthen von T und p sich ergebende Curve ist die Isopykne für die Dichtigkeit d oder ganz kurz die „Isopykne d". Inwieweit die auf diese Weise berechnete Isopykne dem wirklichen Verlauf dieser Curve entspricht, davon wird gleich die Rede sein.

Auf dem dieser Abhandlung beigegebenen Diagramm sind die Temperaturen in Graden der absoluten Temperatur durch Abscissen und die Drucke in Atmosphären durch Ordinaten dargestellt worden. Die mit *AB* bezeichnete Curve ist die Verflüssigungscurve oder die Spannkraftscurve des gesättigten Dampfes der flüssigen Kohlensäure. Für den Theil der Curve zwischen —25° und +30° C. sind die Zahlen von Regnault[1] und für die niedrigeren Temperaturen als —25° C. diejenigen von Raoul Pictet[2] benutzt worden. Die mit *CD* bezeichnete Curve ist aus den von Amagat für die Kohlensäure gefundenen kleinsten Werthen des Productes aus Druck und Volumen construirt worden. Wird ein Gas bei einer höheren als die kritische Temperatur comprimirt, so nimmt bekanntlich das Product vp anfänglich ab, erreicht ein Minimum und wächst dann von Neuem. Der Druck, unter welchem dieses Product zu einem Minimum wird, hängt von der Temperatur ab und wächst mit derselben.[3] Beide Curven sind verschiedene Zweige einer und derselben Curve, da die Verflüssigungscurve ebenfalls nichts weiter als die Curve der kleinsten Werthe des Productes vp ist. Hat man nämlich eine bestimmte Menge Kohlensäure zum Theil als Flüssigkeit und zum Theil als gesättigten Dampf und befindet sich alles zusammen unter dem

---

1 Entnommen aus: Fortschritte der Physik im Jahre 1862, 18, p. 352.

2 R. Pictet, Ann. de chim. et de phys. (5), 13, p. 213, 1878.

3 Nach den Messungen von Amagat (Ann. de chim. et de phys. (5) 22, p. 374, 1881) liegt dieses Minimum für Kohlensäure:

bei	35·1° C.	bei	92·1 Atm.		bei	70·0° C.	bei	171·0 Atm.
„	40·2 „	„	105·2 „		„	80·0 „	„	184·2 „
„	50·0 „	„	128·9 „		„	90·2 „	„	197·3 „
„	60·0 „	„	151·3 „		„	100·0 „	„	210·5 „

Drucke p, so wird bei constant bleibendem Drucke das Product vp zu einem Minimum, wenn der ganze Dampf verflüssigt worden ist.

Die Verflüssigungscurve ist convex in Bezug auf die Temperaturachse, die aus den Versuchen von Amagat abgeleitete Curve ist dagegen concav. Die Verbindung zwischen diesen beiden Curven fehlt, da die Bestimmungen von Amagat erst bei 35° C. beginnen und da die Zuverlässigkeit der Messungen von Regnault oberhalb von 30° C. angezweifelt werden muss. Der Verlauf der beiden Zweige lässt aber schliessen, dass der Inflectionspunkt der Curve, die man wegen der Rolle, welche ihr zukommt, die Hauptcurve des Diagramms nennen kann, gerade auf diesem fehlenden Stücke sich befindet.

Alle übrigen Linien auf dem Diagramm (mit Ausnahme der Linien *EF*, *GH* und *IK*, deren Bedeutung unten auseinandergesetzt werden soll) sind die Isopyknen für die Dichtigkeit von 0·025 bis 1·2, wobei, um die Rechnungen möglichst zu vereinfachen, die Dichtigkeit so gewählt worden ist, dass sie von der Isopykne 0·05 an bis zur Isopykne 1·2 immer um 0·05 wächst.

Alle Isopyknen sind sowohl von der Region der höchsten wie von der Region der niedrigsten Drucke an bis in die Nähe der Verflüssigungscurve mit Hilfe der Clausius-Sarrau'schen Gleichung berechnet worden. Die durch die Gleichung angegebene Lage von Isopyknen stimmt bei den höheren Drucken mit der Erfahrung überein. Sie gibt die durch Cailletet und Hautefeuille[1] angegebenen Dichtigkeitswerthe der Kohlensäure bei 0° und —23° C. für Drucke von 100, 200 und 300 Atmosphären wieder. Die Gleichung wird aber unbrauchbar in der Nähe der Verflüssigungscurve, indem sie die Isopyknen durch diese Curve gehen und sich schneiden lässt, was mit der Definition der Isopykne unvereinbar ist. Man würde die Lage der von der Region der höchsten Drucke kommenden Isopyknen auf der Verflüssigungscurve feststellen können, hätte man richtige Werthe für die Dichtigkeit der flüssigen Kohlensäure unter dem Drucke ihres gesättigten Dampfes. Es liegen darüber zwar sehr sorgfältige Bestimmungen von Andreeff[2] vor, sie können aber, wie dies Sarrau mit Recht

[1] Cailletet u. Hautefeuille, Compt. rend. 92, p. 901, 1881.

[2] Andreeff, Ann. der Chem. u. Pharm. 110, p. 1, 1859.

hervorgehoben hat,[1] besonders bei den Temperaturen, welche an die kritische Temperatur sich nähern, unmöglich richtig sein. Andreeff hat nämlich die flüssige Kohlensäure in den bekannten Natterer'schen Glasröhren gemessen und berechnete das oberhalb der Flüssigkeit befindliche, nicht verflüssigte Gas unter der Voraussetzung der Giltigkeit des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes. Vergleicht man die aus der Gleichung der Isotherme durch Sarrau berechneten Werthe mit den von Andreeff angegebenen, so sind die Andreeff'schen Werthe beträchtlich grösser und der Unterschied wächst mit der Temperatur. So ist bei —10° C. die Dichtigkeit der Kohlensäure nach Andreeff 0·9952, nach Sarrau 0·95; bei 10° C. dagegen nach dem ersteren 0·8948, nach dem zweiten 0·785.

Obgleich die Kritik von Sarrau im Ganzen wohlbegründet ist, so wäre doch Unrecht, den ganzen Unterschied zwischen den Sarrau'schen und Andreeff'schen Werthen auf die Ungenauigkeit der Berechnungen von Andreeff zu schieben. Ich habe mich im verflossenen Jahre bei einer Untersuchung, die demnächst publicirt werden soll, der flüssigen Kohlensäure und der von Andreeff für 0° angegebenen Dichtigkeit zur Volumenbestimmung der Gefässe bedient, die ich erst nach den geschlossenen Beobachtungsreihen zerschneiden konnte, um sie mit dem Quecksilber auszuwägen. Die durch Wägung bestimmten Volumina waren nur wenig verschieden von den mit Hilfe der Kohlensäure erhaltenen Werthen, woraus ich mir den Schluss erlaube, dass die von Sarrau berechneten Werthe viel zu gering sind.

Dieses Ergebniss hat für die Darstellung von Isopyknen folgende Deutung: Die Schnittpunkte der aus der Region der höchsten Drucke gelangenden Isopyknen müssen auf der Verflüssigungscurve etwas mehr nach rechts liegen, als dies aus der Clausius-Sarrau'schen Gleichung folgt. Mit anderen Worten müssen diese Isopyknen, ehe sie in die Nähe der Verflüssigungscurve gelangen, leicht concav in Bezug auf die Temperaturachse sein und durch ihre Concavität an die Curve der kleinsten Producte von vp erinnern.[2]

---

[1] Sarrau, l. c. p. 1148.

[2] Nachschrift. Nachdem das Manuscript zum Drucke bereits fertig war, erschien in Compt. rend. vom 31. Mai 1886 (Vol. 102, p. 1202) eine

Keine Isopykne darf aber die Verflüssigungscurve schneiden. Es müssen desshalb sämmtliche von der Region der höchsten Drucke gelangenden Isopyknen in der Nähe der Verflüssigungscurve einen Wendepunkt haben, von jetzt an in Bezug auf die Temperaturachse convex sein und in ihrem weiteren Verlauf sich dicht an die Verflüssigungscurve anschliessen. Von diesem Verhalten der Isopyknen sagt die Clausius-Sarrau'sche Gleichung gar nichts.

Ebenso lässt sie uns im Stich, wenn wir, die von der Region der niedrigsten Drucke kommenden Isopyknen verfolgend, in die Nähe der Verflüssigungscurve gelangen. Die Gleichung lässt die Isopyknen diese Curve schneiden, führt also wieder zu einem unmöglichen Resultate. Wir müssen desshalb auch hier annehmen, dass die aus der Region der niedrigsten Drucke gelangenden Isopyknen schwach concav in Bezug auf die Temperaturachse sind, in der Nähe der Verflüssigungscurve einen Wendepunkt haben, in ihrem weiteren Verlaufe sich an diese Curve anschliessen und ganz sowie dieselbe in Bezug auf die Temperaturachse convex sind.

Abhandlung von Cailletet und Mathias, die zum Theil zu ihrem Gegenstande die Bestimmung der Dichtigkeit der flüssigen Kohlensäure unter dem Drucke des gesättigten Dampfes hat.

Die von den Verfassern benutzte Methode gestattete den von Andreeff begangenen Fehler zu eliminiren. Die erhaltenen Werthe sind beträchtlich grösser als die von Sarrau berechneten, wie es folgende Tabelle zeigt:

Temperatur	—10° C.	+10° C.	+30° C.
Sarrau	0·950	0·785	0·461
Cailletet und Mathias	0·960	0·842	0·53
Andreeff	0·9952	0·8948	—

Während Cailletet den Grund der Abweichung der von ihm und Mathias erhaltenen Werthe von den Sarrau'schen in den Schwierigkeiten, mit denen die Versuche bei niedrigen Temperaturen verbunden sind, sucht, folgt diese Abweichung vielmehr mit Nothwendigkeit aus dem im Texte Gesagten.

Sämmtliche Isopyknen, also sowohl aus der Region der höchsten wie der niedrigsten Drucke, vereinigen sich, indem sie in die Nähe der Verflüssigungscurve gelangen, zu einem Bündel dicht aneinander sich anschliessender Curven, ohne jedoch zu einer Curve zusammenzufallen. In wie kleine Distanzen sie aneinanderkommen, davon wird weiter unten die Rede sein.

In Bezug auf den Verlauf der Isopyknen in der Region der höheren Temparaturen ist Folgendes zu bemerken: Auf dem Diagramm schneidet die Isopykne 0·5 den oberen Zweig der Hauptcurve bei 84° C. In Wirklichkeit kann dies nicht der Fall sein. Dies ergibt sich übrigens aus folgender Betrachtung: Setzt man in die Clausius-Sarrau'sche Gleichung diejenigen Werthe von Constanten, welche nach Sarrau[1] allein aus den Versuchen von Amagat sich ergeben und folglich fast denselben Grad von Wahrscheinlichkeit wie die ebenfalls aus den Amagat'schen Versuchen abgeleitete Curve der kleinsten Werthe von vp haben, so findet man, dass die Isopykne 0·5 auch bei 100° C. noch unterhalb der Hauptcurve liegt. Für die Berechnung der in dieser Abhandlung benutzten Constanten hat Sarrau die Versuche von Amagat mit denjenigen von Regnault und von Cailletet und Hautefeuille combinirt, also mit den Versuchen, welche mit den Beobachtungsfehlern von ganz verschiedener Ordnung behaftet sind. Und wenn dadurch das allgemeine durch das Diagramm gelieferte Bild an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat, so ist die relative Lage der Isopyknen bei den höheren Temparaturen zu dem oberen Zweig der Hauptcurve unsicherer geworden.

Das ganze Diagramm gibt also einen allgemeinen Begriff von jedem Zustande, in welchem die Kohlensäure bei den Temperaturen zwischen —50° und +100° C. und bei den Drucken zwischen 10 und 400 Atmosphären sich befinden kann. Durch die Bewegung auf einer Ordinate gelangt man von einer Isopykne zur anderen durch blosse Druckänderung, dagegen durch Bewegung auf einer Abscisse erreicht man dasselbe durch blosse Temperaturänderung. Hiermit gibt der Übergang von einer zur anderen Isopykne in verticaler oder horizontaler Richtung sofort einen Begriff von der

---

[1] Sarrau, l. c. p. 944.

Compressibilität der Substanz und ihrer Ausdehnbarkeit durch Wärme im betreffenden Orte des Diagramms.

Der gewöhnlichen, seit Andrews populär gewordenen Auffassung zufolge heisst dasjenige, was auf der linken Seite des Diagramms oberhalb der Verflüssigungscurve bis zu der durch die sogenannte kritische Temperatur (30·92' C.) geführten Ordinate liegt, Flüssigkeit und Alles, was ausserhalb dieser Schranke sich befindet, Gas.

Die nähere Betrachtung des Diagramms und der durch die Isopyknen angegebenen Eigenschaften des Körpers zeigt, dass diese Auffassung eine irrige ist und dass, wenn wir auf dem Diagramm zwei Zustände der Materie unterscheiden wollen, diese beiden Zustände nicht durch die besagte Ordinate von einander getrennt sind, sondern durch die Hauptcurve des Diagramms. Mit anderen Worten trennt diese Curve das ganze durch das Diagramm versinnlichte Gebiet in zwei Theile: Alles, was unterhalb von ihr sich befindet, ist Gas und alles, was oberhalb von ihr liegt, ist Flüssigkeit.

Zu diesem Resultate führt zuerst die Betrachtung der Zusammendrückbarkeit der Substanz.

Untersucht man nämlich die Geschwindigkeit, mit welcher die Dichtigkeit sich ändert, d. h. bildet man die Quotienten aus der Dichtigkeitsänderung in die Druckänderung, so findet man, dass der Quotient

$$\frac{d_1-d}{p_1-p}$$

in welchem d_1 und d zwei den benachbarten Isopyknen entsprechende Dichtigkeiten und p_1-p die auf der Ordinate zwischen ihnen gemessene Druckdifferenz bedeuten, ganz denselben Änderungen unterliegt, ohne Rücksicht darauf, ob die Ordinate rechts oder links von der durch die kritische Temperatur geführten Ordinate sich befindet.

Die nachstehende Tabelle, welche nur so weit gerechnet ist, wie es der Verlauf der Isopyknen gestattet, gibt Zeugniss davon.

d_1-d	$\frac{d_1-d}{p_1-p}$ bei der absoluten Temperatur von					
	273°	293°	313°	333°	353°	373°
0·05—0·025	0·00257	0·00230	0·00208	0·00190	0·00175	0·00162
0·1 —0·05	352	295	254	223	192	181
0·15—0·1	—	438	340	279	245	207
0·2 —0·15	—	732	472	350	285	233
0·25—0·2	—	—	674	433	320	255
0·3 —0·25	—	—	0·01004	519	353	270
0·35—0·3	—	—	1453	587	372	273
0·4 —0·35	—	—	1838	608	368	266
0·45—0·4	—	—	1792	573	344	247
0·5 —0·45	—	-	1344	494	306	223
0·55—0·5	—	—	0·00901	403	262	195
0·6 —0·55	—	—	600	319	219	167
0·65—0·6	—	—	412	250	181	142
0·7 —0·65	—	—	269	185	141	115
0·75—0·7	—	0·00390	227	161	126	103
0·8 —0·75	—	234	160	122	099	084
0·85—0·8	—	165	122	097	081	—
0·9 —0·85	—	127	098	080	—	—
0·95—0·9	0·00114	088	072	—	—	—
1·0 —0.95	087	070	052	—	—	—
1·05—1·0	065	054	—	—	—	—
1·1 —1·05	049	—	—	—	—	—
1·15—1·1	038	—	—	—	—	—

Der Quotient nimmt also zu, wenn man vom unteren Theile des Diagramms aufsteigt, ohne Rücksicht darauf, ob man sich auf der linken oder rechten Seite der besagten Ordinate befindet und dann, nachdem er den grössten Werth erreicht hat, beginnt er abzunehmen. Zeichnet man die Curven der gleichen Quotienten von $\frac{d_1-d}{p_1-p}$, so bekommt man wieder Curven, die ähnlich wie die Hauptcurve des Diagramms unten convex und oben concav in Bezug auf die Temperaturachse sind. Die als Beispiel davon auf dem Diagramm angegebene und mit *GH* bezeichnete punktirte Curve ist die Curve des Quotienten 0·0008. Wir finden also keinen specifischen Unterschied im Verhalten des Körpers auf den beiden Seiten der durch die kritische Temperatur gelegten Ordinate. Auch in Bezug auf die Änderung, die der Quotient $\frac{d_1-d}{p_1-p}$ mit der

Temperatur erleidet, ist kein specifischer Unterschied zu constatiren. Ein Blick auf die neben angeführte Tabelle zeigt, dass der Quotient auf dem ganzen Diagramm ganz langsam mit der Zunahme der Temperatur abnimmt.

Untersucht man den Compressibilitätscoëfficienten, welcher mit dem obigen Quotienten nicht verwechselt werden darf,[1] so findet man, dass er Änderungen derselben Art erleidet, sowohl auf der linken, wie auf der rechten Seite der durch die kritische Temperatur geführten Ordinate. Die nachfolgende Tabelle überzeugt uns davon.

Isopyknen, zwischen welchen *k* giltig ist	*k* bei der absoluten Temperatur von		
	273°	323°	373°
0·05—0·025	0·004072000	0·002648000	0·001872000
0·1 —0·05	1391000	792600	521500
0·15—0·1	—	340800	199200
0·2 —0·15	—	223200	112000
0·25—0·2	—	176000	73510
0·3 —0·25	—	151500	51890
0·35—0·3	—	132600	37570
0·4 —0·35	—	108700	27370
0·45—0·4	—	80180	19850
0·5 —0·45	—	53340	14280
0·55—0·5	—	33710	10230
0·6 —0·55	—	21010	7320
0·65—0·6	—	13280	5250
0·7 —0·65	—	7980	3630
0·75—0·7	—	6020	2850
0·8 —0·75	—	3840	2010
0·85—0·8	—	2650	—
0·9 —0·85	—	1880	—
0·95—0·9	0·000002635	1530	—
1·0 —0·95	1812	—	—
1·05—1·0	1229	—	—
1·1 —1·05	926	—	—
1·15—1·1	639	—	—

Die auf dem Diagramm mit *JK* bezeichnete punktirte Curve verbindet alle Orte, wo der Compressibilitätscoëfficient den Werth

[1] Ist das Volumen des Körpers unter dem Drucke von einer Atmosphäre und bei der Versuchstemperatur gleich v und bei den Drucken p_1 und p_2 und derselben Temperatur gleich v_1 und v_2, so ist der Compressibilitätscoëfficient gegeben durch die Gleichung

$$k = \frac{1}{v} \cdot \frac{v_1 - v_2}{p_2 - p_1}.$$

0·0000026 hat. Sie dient als Beispiel dafür, dass keine Discontinuität auf der durch die kritische Temperatur geführten Ordinate vorhanden ist. Während dieser Coëfficient, gerechnet zwischen denselben benachbarten Isopyknen, mit der Zunahme der Temperatur abnimmt, wächst er, wenn wir beim constanten Druck das Diagramm in der Richtung der zunehmenden Temperatur durchschreiten. Bei höherer Temperatur ist also die Kohlensäure compressibler als bei der niedrigeren. [1]

Untersucht man die Kohlensäure in Bezug auf die Ausdehnbarkeit durch Wärme, so findet man auch in dieser Hinsicht keinen specifischen Unterschied auf den beiden Seiten der besagten Ordinate. Die nachstehende Tabelle, welche den nach der Formel

$$\frac{v_1-v}{v}\cdot\frac{1}{t_1-t}=\frac{d-d_1}{d_1}\cdot\frac{1}{t_1-t}=\alpha$$

gerechneten Coëfficienten bei den Drucken von 50, 70 und 100 Atmosphären darstellt, gibt ein Zeugniss davon.

$d-d_1$	α bei den Drucken von		
	50	70	100 Atm.
1·2 —1·15	0·00414	0·00399	0·00395
1·15—1·1	455	455	433
1·1 —1·05	529	518	501
1·05—1·0	625	610	610
1·0 —0·95	752	721	658
0·95—0·9	896	829	783
0·9 —0·85	1131	1070	980
0·85—0·8	1389	1250	1116
0·8 —0·75	2222	2040	1234
0·75—0·7	—	2404	1831
0·7 —0·65	—	5208	1924
0·65—0·6	—	—	2604
0·6 —0·55	—	—	3636
0·55—0·5	—	—	4000
0·5 —0·45	—	—	4630
0·45—0·4	—	—	5000
0·4 —0·35	—	—	3861
0·35—0·3	—	—	2778
0·3 —0·25	—	0·07407	1786
0·25—0·2	—	2841	1111
0·2 —0·15	—	1333	—
0·15—0·1	0·01136	—	—

[1] Dasselbe Verhalten (d. h. dass der Compressibilitätscoëfficient mit der Temperatur wächst, dagegen langsam abnimmt, wenn der Druck grösser wird) ist bekanntlich durch Amagat (Ann. de chim. et de phys. (5) 11, p. 520, 1877) auch bei anderen Flüssigkeiten gefunden worden.

Wir stossen also auf der durch die kritische Temperatur geführten Ordinate auf keine Discontinuität in keiner Hinsicht und wir können desshalb dieser Ordinate keine specifische Bedeutung beilegen. Es berechtigt uns nichts, diese Ordinate als die Grenze zwischen dem flüssigen und gasförmigen Zustande anzunehmen. Der Begriff der kritischen Temperatur als einer Temperatur, oberhalb welcher die Verflüssigung eines Gases unmöglich ist, erscheint desshalb als unbegründet. Und in demselben Grade, in welchem die Aufstellung dieses Begriffes durch Andrews für die Verflüssigung der permanenten Gase förderlich gewesen ist, indem sie gewisse Winke in Bezug auf die dem Experimente zu legende Richtung ertheilte, in demselben Grade würde jetzt das Festhalten an der Interpretation, welche Andrews der von ihm selbst entdeckten Thatsache beigelegt hat, der weiteren Entwicklung der Wissenschaft hinderlich sein.[1]

Untersuchen wir dies genauer.

Andrews hat die Interpretation der kritischen Temperatur als derjenigen, oberhalb welcher keine Verflüssigung des Gases möglich ist, auf zwei Thatsachen begründet: auf der Unmöglichkeit, die Bildung des Meniscus bei der Kohlensäure bei einer höheren Temperatur als 30·92° C. zu bemerken und auf der Gestalt der Isotherme.

Jamin[2] hat aber bereits mit Recht bemerkt, dass die erstere von diesen Thatsachen gar nichts beweist, dass ein Gas bei genügendem Druck auch oberhalb dieser Temperatur verflüssigbar ist und dass nur ein durch Andrews unberücksichtigt gelassener Umstand es zu sehen verhindert. Dieser Umstand besteht darin, dass, während bei den niedrigeren Temperaturen die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes eine geringere als die der erzeugten Flüssigkeit ist, in der Nähe der kritischen Temperatur der Unterschied zwischen beiden Dichtigkeiten sehr

---

1 Es wird kaum nöthig sein hinzuzufügen, dass die von Mendelejeff gegebene Auffassung des Begriffes der kritischen Temperatur (vgl. O. E. Meyer kinetische Theorie der Gase, p. 64—65) noch weniger mit der im Text entwickelten Auffassung vereinbar ist.

2 Jamin, Compt. rend. 96, p. 1448, 1883. Auch in Exner's Repertorium, 19, p. 723, 1883.

klein[1] wird. Bei der kritischen Temperatur kann also aus optischen Gründen die Bildung der Flüssigkeit nicht mehr wahrgenommen werden. Anderseits, in Folge der Kleinheit dieses Unterschiedes zwischen beiden Dichtigkeiten, kann die Ausscheidung der Flüssigkeit aus dem gesättigten Dampfe und die Bildung des Meniscus nicht erfolgen.

Ein Blick auf das Diagramm bestätigt dies aufs Vollständigste. Während z. B. bei 272°, d. h. —1° C. die Isopyknen 0·1 und 0·9 der Verflüssigungscurve sich nähern, also der Dichtigkeitsunterschied zwischen Gas und Flüssigkeit 0·8 beträgt, nähern sich ihr bei der kritischen Temperatur, bei welcher unter dem kritischen Druck die Dichtigkeit der flüssigen Kohlensäure etwa 0·5 beträgt,[2] die Isopyknen 0·4 und 0·5. Noch ungünstiger gestalten sich die Verhältnisse für die Curve der kleinsten Producte von *vp*, da hier die ihr benachbarten Isopyknen immer mehr auseinander gehen und weil der Unterschied der Dichtigkeit auf den beiden Seiten der Hauptcurve immer kleiner wird.

Was die zweite Thatsache, auf welche Andrews sich stützte, und zwar die Gestalt der Isotherme unterhalb und oberhalb der kritischen Temperatur anbetrifft, so beweist sie ebenfalls nichts. Da der Unterschied zwischen der Dichtigkeit der durch die Condensation erzeugten Flüssigkeit und derjenigen des gesättigten Dampfes oberhalb der kritischen Temperatur fast verschwindend klein wird, so ist kein Grund mehr für die Bildung der charakteristischen Biegung, welche in der Isotherme unterhalb der kritischen Temperatur die eingetretene Verflüssigung kennzeichnet, vorhanden. Diese Biegung wird gerade durch den merklichen Unterschied in der Dichtigkeit hervorgerufen.

---

[1] Dass dieser Unterschied — entgegen der gewöhnlichen Annahme — nicht gleich Null wird, davon wird später die Rede sein.

[2] Nach Cailletet und Mathias (l. c.) soll die Dichtigkeit der Kohlensäure bei dem kritischen Punkt gleich 0·46 sein, doch ist diese Zahl viel zu klein. Sie ist nicht durch Messung erhalten worden, sondern folgt aus einer Betrachtung, welche die Gleichheit der Dichtigkeit des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit bei dem kritischen Punkt voraussetzt. Die aus den Cailletet'schen Versuchen abgeleiteten Interpolationsformeln liefern für den kritischen Punkt für die Flüssigkeit 0·51 und für den gesättigten Dampf 0·361.

Die beiden von Andrews angeführten Gründe zur Bekräftigung seiner Auffassung des Begriffes der kritischen Temperatur erweisen sich also als nicht stichhältig.

Einen viel ernsteren Einwand gegen die in dieser Abhandlung auseinandergesetzte Auffassungsweise würde man im ersten Augenblick aus der Lehre von der Verdampfungswärme hernehmen können. Man behauptet gewöhnlich, dass es von der kritischen Temperatur an und darüber keine latente Wärme mehr gebe. Wo der erzeugte gesättigte Dampf dieselbe Dichtigkeit wie die erzeugende Flüssigkeit hat, erscheint keine Wärme zur Vollführung dieser Zustandsänderung nothwendig. Es kann desshalb keine Rede von dem flüssigen Zustande oberhalb der kritischen Temperatur sein.

Darauf lässt sich in erster Reihe erwidern, dass die Behauptung von dem Nullwerden der Verdampfungswärme bei der kritischen Temperatur den Beobachtungen durchaus nicht entspricht.

In meiner Abhandlung „Über den Gebrauch des siedenden Sauerstoffs, Stickstoffs, Kohlenoxyds, sowie der atmosphärischen Luft als Kältemittel“ habe ich einen Fall einer solchen Zustandsänderung beim flüssigen Stickstoff beschrieben. Da dieser Fall mit der vorliegenden Betrachtung im Zusammenhang steht, so erlaube ich mir die betreffende Stelle aus der erwähnten Abhandlung hier wörtlich anzuführen:

„Bei einem Versuche konnte die Auflösung der Flüssigkeit in Gas sehr scharf beobachtet werden. Die Flüssigkeit wurde unweit unterhalb —146° erhalten und dann durch Verlangsamung des Ganges der Pumpen und Hinzulassung des Gases immer wärmer gemacht. Nachdem das Galvanometer —145·2° und das Manometer 33·7 Atmosphären zeigten und die Flüssigkeit nur durch die Lichtbrechung erkannt werden konnte, wurde der Hahn so gelassen, dass der Druck ganz langsam abnahm, während die Temperatur der Flüssigkeit infolge der erwärmenden Einwirkung des Äthylens noch immer stieg. Nun wurde beobachtet:

Temperatur...........	—145·2	145·15	144·9° C.	
Druck in Atmosphären .	33·67	33·62	33·55	33·47.

Von der Flüssigkeit sah man dann nichts. Einen Augenblick nachher ging durch den Theil der Röhre, welcher die Flüssigkeit enthielt, ein Schimmer, der Meniscus wurde deutlich, das Niveau der Flüssigkeit sank tief hinunter, indem der grösste Theil in eine dicke Dampfwolke verwandelt wurde. Das Manometer zeigte 33·33 Atmosphären. Die ganze Umwandlung vollzog sich also ohne Druckänderung. Sofort begonnene Bestimmungen zeigten, dass die Temperatur des übrig gebliebenen Restes der Flüssigkeit sank, und man beobachtete weiter:

Temperatur	—145·2	145·1	145·2	145·25	145·3	145·55	145·85° C.
Druck in Atmosphären	33·3	33·28	33·27	33·25	33·24	33·21	33·34

bis zuletzt gleich nach der letzten Ablesung alle Flüssigkeit verdampft war."[1]

Wie man sieht, vollzog sich diese Zustandsänderung nicht ohne Wärmeverbrauch.

Ich bin fest überzeugt, dass die Verwandlung einer Flüssigkeit in den gesättigten Dampf bei der kritischen Temperatur ohne eine — wenn auch unmessbar kleine — Druckabnahme oder Wärmeabsorption unmöglich ist und dass eine solche Verwandlung sich an die Erscheinungen anschliesst, welche bei der Expansion einer comprimirten Gasmenge in Folge der inneren Arbeit auftreten. Bekanntlich ist es unmöglich, ein Gas zu expandiren, ohne dass dabei Wärme absorbirt wird. Ich glaube, dass zwischen beiden Erscheinungen, der Verdampfungswärme einer Flüssigkeit und der infolge der Expansion eines Gases stattgefundenen Absorption der Wärme kein specifischer Unterschied vorhanden ist und dass beide Erscheinungen nur verschiedene Stufen eines und desselben Processes, der Überwindung der Molecularkräfte, repräsentiren. Die Verdampfungswärme ist desshalb beim Überschreiten der kritischen Temperatur nicht gleich Null, sondern sie convergirt gegen die Expansionswärme, d. h. gegen die Wärmeabsorption, welche eine bis zu fast derselben Dichtigkeit, wie die Flüssigkeit comprimirte Gasmenge bei der unmessbar kleinen Druckabnahme hervortreten lässt.

---

[1] Wroblewski, Sitzb. der kais. Akad. der Wissensch. 91. p. 698, 1885; auch Wied. Ann. 25, p. 398, 1885.

Zweitens ist die Dichtigkeit der Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes bei der kritischen Temperatur nicht gleich, da die entsprechenden Isopyknen auf den verschiedenen Seiten der Hauptcurve liegen und mit einander nicht zusammen fallen.

Es muss aber noch ein Umstand berücksichtigt werden. Wie bereits gesagt worden ist, wird die Hauptcurve weder in ihrem unteren, noch im oberen Zweig durch keine Isopykne geschnitten. Die Isopykne 0·5, welche ungefähr der Dichtigkeit der flüssigen Kohlensäure bei dem kritischen Punkte entspricht, kommt gleich ganz in die Nähe des oberen Zweiges der Hauptcurve des Diagramms und folgt ihr in gleicher Richtung, soweit es die Versuche von Amagat, welche leider über 100° C. nicht hinausgehen, zu schliessen erlauben.

Unsere Kenntnisse in Bezug auf Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur bei der Kohlensäure sind nur als annäherungsweise richtige zu betrachten. Wird einmal diese Beziehung in viel weiteren Grenzen und mit viel grösserer Genauigkeit als dies bis jetzt der Fall war, ermittelt worden sein, so kann sich ergeben, dass die durch den kritischen Punkt hindurchgehende Isopykne sich vollständig an den oberen Zweig der Hauptcurve anschliesst.

Nimmt man jetzt in Betracht, dass die Molekularkräfte, welche den Aggregatzustand des Körpers bedingen und welche ihrem Wesen nach Attractionskräfte sind, nur Functionen der Entfernung der einzelnen Körpertheilchen, also Functionen der Dichtigkeit, nicht aber Functionen der Temperatur sein können[1], so ist kein Grund vorhanden, warum der Körper, solange er dieselbe Dichtigkeit behält, seinen Aggregatzustand ändern sollte[2]. Man könnte desshalb mit vollständigem Recht

---

[1] Vergl. schöne Bemerkung bei v. d. Waals (l. c. p. 62): „Dass *a* (Attraction der Körpertheilchen) nicht von *t* (Temperatur) abhängt, ist schon aus der Bedeutung desselben klar. Wenigstens werden wir kaum der Attraction die eigenthümliche Eigenschaft, eine Temperaturfunction zu sein, zuerkennen".

[2] Selbstverständlich beschränken sich hier diese Betrachtungen nur auf den Zusammenhang zwischen dem flüssigen und gasförmigen Zustande der Materie.

jeden beliebigen Punkt der durch den kritischen Punkt hindurchgehenden Isopykne von 30·92° C. an hinauf als den „kritischen Punkt" bezeichnen. Daraus aber würde nicht folgern, dass man bei diesem neuen kritischen Punkte den Meniscus noch ebensogut beobachten könne, wie bei 30.92° C., da bei diesem neuen Punkte die benachbarten Isopyknen viel weiter von einander entfernt sind, als bei der kritischen Temperatur.

Es wird desshalb viel richtiger sein, dem Begriffe des kritischen Punktes der Andrews'schen Auffassung nicht beizupflichten und darunter nur die Temperatur zu verstehen, bei welcher unter dem Sättigungsdrucke die Bildung des Meniscus noch wahrgenommen werden kann. Statt dessen kann aber ein neuer Begriff eingeführt werden: die kritische Dichtigkeit oder die kleinste Dichtigkeit, welche der Körper als Flüssigkeit haben kann. Die dieser Dichtigkeit entsprechende Isopykne, welche mit Recht als kritische Isopykne bezeichnet werden kann, schliesst sich der Hauptcurve des Diagramms in ihrem ganzen Verlaufe an.

Es ist also klar, dass auch bei 100° C. die Überführung der Kohlensäure aus der kritischen Dichtigkeit in eine geringere — je nachdem diese Überführung durch Druckabnahme oder Temperaturerhöhung geschieht — ohne Wärmeabsorbtion oder Wärmezufuhr nicht erfolgen kann.

Wir sehen also, dass die in dieser Abhandlung entwickelte Auffassungsweise mit Thatsachen in keinem Widerspruch steht.[1]

Die Unhaltbarkeit der Andrews'schen Auffassung ergibt sich übrigens aus der aufmerksamen Beobachtung der Vorgänge bei dem kritischen Punkt. Ich muss mit besonderem Nachdrucke betonen, dass nichts schwieriger und trügerischer ist, als eine präcise Angabe der kritischen Temperatur und des kritischen

---

[1] Das Diagramm lässt nur einen Umstand nicht aufgeklärt, und zwar dass die Curve des grössten Quotienten von $\frac{d_1-d}{p_1-p}$, welche mit EF bezeichnet ist, nicht mit der Curve der kleinsten Producte von vp zusammenfällt. Dieser Umstand wird seine Aufklärung erst dann finden, wenn die Gleichung der Isotherme für die Kohlensäure eine definitive Form erhalten hat.

Druckes. Ich habe in der bereits oben citirten Abhandlung „Über den Gebrauch etc.“ auf die Schwierigkeiten, mit welchen diese Bestimmung verbunden ist, aufmerksam gemacht. Diese Schwierigkeiten sind keineswegs experimenteller Art, sondern sie sind Folgen der ganzen Unbestimmtheit, welche auf dem Begriffe des kritischen Punktes haftet. Zur Begründung dieses erlaube ich mir noch eine Schilderung aus der citirten Abhandlung anzuführen.

Verflüssigt man ein Gas, wie: Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenoxyd in einer unten zugeschmolzenen, in das durch Verdampfen abgekühlte Äthylen eingetauchten Glasröhre, so steigt die Säule des verflüssigten Gases nicht über eine gewisse, höchstens 1—2 Ctm. von dem Niveau des Äthylens entfernte Stelle hinauf, da an dieser Stelle die Glasröhre eine Temperatur hat, welche für das betreffende Gas die kritische ist. „Je schwieriger verflüssigbar das Gas ist, desto näher von dem Niveau des Äthylens befindet sich diese Stelle. Sucht man durch Vergrösserung des Druckes, unter welchem das Gas sich befindet, die Flüssigkeitssäule zu erhöhen, so wird der Meniscus flacher, dann verschwommen und zuletzt verschwindet er. Macht man jetzt den Druck durch Herauslassen von Gas etwas kleiner, so kommt der Meniscus nahezu an derselben Stelle, auf welcher er verschwunden war, wieder zum Vorschein.“ Nachdem darauf aufmerksam gemacht worden ist, dass „das Verschwinden des Meniscus in dem soeben beschriebenen Falle lediglich eine optische Erscheinung ist und nur dadurch entsteht, dass die Dichtigkeit des Gases in der unmittelbar auf der Flüssigkeit liegenden Schicht sich der Dichtigkeit der obersten Schicht der Flüssigkeit nähert“, heisst es an dem angeführten Orte weiter:

„Das Verschwinden des Meniscus ist, wie gesagt, nicht momentan. Er wird zuerst verschwommen und undeutlich, und nachdem er verschwunden ist, kann noch die Stelle, wo er sich befindet, leicht mit blossem Auge erkannt werden, wenn man hinter den Apparat eine angezündete Kerze bringt, dann das Auge etwas unter- oder oberhalb der Meniscusstelle hält und durch diese Stelle nach oben oder nach unten sieht. Wird der Versuch in meinem alten Apparate in der engen Glasröhre gemacht, so sieht man es noch besser, da infolge der verschiedenen Lichtbrechung die Röhre oberhalb und unterhalb dieser Stelle einen

anderen scheinbaren inneren Durchmesser hat. Erst nachdem der Gasdruck um ein paar Atmosphären grösser geworden, ist nichts zu unterscheiden. Wir haben nichtsdestoweniger unten die Flüssigkeit, deren Dichte mit der Höhe der Säule von Schicht zu Schicht abnimmt, dann an einer Stelle der Röhre eine Schicht, wo die Flüssigkeit wahrscheinlich continuirlich in das Gas übergeht und schliesslich das Gas mit der von Schicht zu Schicht abnehmenden Dichtigkeit. Die Abnahme der Dichtigkeit im Gas ist durch die Temperaturvertheilung in der Röhre veranlasst."[1]

Man möge nun sagen, auf welches Moment aus dem hier geschilderten Vorgange die Andrews'sche Auffassung des kritischen Punktes Anwendung finden könnte. Ist es das Moment, in welchem der Meniscus verschwommen wird oder das Moment, in welchem es bereits unsichtbar und dessenungeachtet noch vorhanden ist?[2] Aus dieser Beschreibung des Vorganges geht nur eins klar hervor, und zwar, dass, wenn der Begriff des kritischen Druckes irgend einen Sinn haben soll, er nur den Druck, unter welchem man das Gas von der Flüssigkeit nicht mehr zu unterscheiden vermag, bedeuten kann, nicht aber den Druck, unter welchem keine weitere Verflüssigung des Gases möglich wäre. Und wenn die kritische Temperatur nur als diejenige zu bezeichnen ist, welche dem kritischen Druck entspricht, so ist es ebenfalls lediglich die Temperatur, bei welcher die Flüssigkeit von dem Gase optisch nicht mehr zu unterscheiden ist, nicht aber die Grenze für die Verflüssigbarkeit des Gases.

Das Nichtbeachten dieses Umstandes hat bereits zu manchem irrigen Schluss auf verschiedenen Gebieten der Physik geführt. Das Verschwinden des Meniscus infolge der Druckzunahme des auf der Flüssigkeit lagernden Gases ist z. B. durch Cailletet mit der Verwandlung der Flüssigkeit in Gas verwechselt worden und hat ihn zur Behauptung verleitet, man könne durch die Zunahme des Gasdruckes die Flüssigkeit, welche unter

---

[1] v. Wroblewski, Sitzb. der kais. Akad. der Wissensch. 91, p. 691 bis 692, 1885; auch Wied. Ann. 25, p. 393—394, 1885.

[2] Aus diesem Grunde sind alle numerischen Angaben über den kritischen Zustand von einer gewissen Subjectivität nicht frei, die bei allen theoretischen Betrachtungen (wie z. B. bei der v. d. Waals'schen Theorie der übereinstimmenden Zustände) nicht ausser Acht gelassen werden soll.

diesem Gase sich befindet, im Gas zu einem homogenen Ganzen auflösen.[1] Derselbe Fehler hat sich später in die Betrachtungen von van der Waals eingeschlichen, indem dieser berühmte Forscher, sich auf den Standpunkt von Cailletet stellend, aus den Versuchen mit Gasgemischen einen ähnlichen Satz abgeleitet hat, welcher leider im Widerspruch mit den Thatsachen steht oder wenigstens aus dem Versuche, welcher ihm zur Grundlage liegt, keineswegs folgt.[2] Dasselbe muss gesagt werden von der von Kundt behaupteten Möglichkeit, die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit mittelst Gasdruckes, welches wir ohne grosse Schwierigkeiten erreichen können, auf Null zu bringen und mithin die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur in den Cagniard de

---

1 Cailletet, Compt. rend. 90, p. 210—211, 1880.

2 Dieser Satz lautet: „Alle Körper können sich mit einander mengen, sobald der Druck einen gewissen Werth übersteigt" (v. d. Waals l. c. p. 142—146). Der Versuch, aus welchem dieser Satz abgeleitet worden ist, besteht darin, dass man ein Gasgemisch — welches bei den Versuchen von Cailletet aus 5 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Luft und bei den Versuchen von v. d. Waals, aus 9 Vol. CO_2 und 1 Vol. Luft oder aus 7 Vol. CO_2 und 3 Vol. ClH bestand — comprimirt, bis ein Theil des Gemisches flüssig wird. Diese Flüssigkeit ist nichts anderes als stark mit anderem Gase gesättigte Kohlensäure. Wird das Comprimiren weiter fortgesetzt, so verschwindet der Meniscus und die Röhre sieht homogen aus. Aus diesem Versuche folgt aber nicht, dass die Flüssigkeit sich im Gas zu einem homogenen Ganzen aufgelöst hat. Denn lässt man jetzt den Druck — wie ich es neulich gezeigt habe — langsam abnehmen, so wird ein neuer Meniscus auf einer viel höheren Stelle der Glasröhre, in welcher der Versuch gemacht wird, sichtbar und man bemerkt auf der alten Flüssigkeit jetzt eine neue Flüssigkeit, welche ein ganz anderes optisches Verhalten zeigt und durch eine scharfe Meniscusfläche von der ursprünglichen Flüssigkeit getrennt ist. Die neu hinzugekommene Flüssigkeit hat eine andere Zusammensetzung. Nachdem die beiden Flüssigkeiten einige Zeit getrennt bleiben, beginnen von der Trennungsfläche Bläschen aufzusteigen, wodurch zum Schluss aus beiden Flüssigkeiten eine homogene Flüssigkeit entsteht.

Die also bei der Druckzunahme verschwundene Flüssigkeit hat sich nicht nur in dem auf ihr lagernden Gase nicht aufgelöst und mit ihm nicht gemengt, sondern sie hat ihre Meniscusfläche vollständig erhalten und ist von der neu zugekommenen Flüssigkeit während der ganzen Zeit der Nichtsichtbarkeit getrennt geblieben. Näheres darüber in meiner Abhandlung „Über das Verhalten der flüssigen atmosphärischen Luft" Sitzb. der kais. Akad. der Wissensch. 92, p. 639, 1885; auch Wied. Ann. 26, p. 134, 1885.

la Tour'schen Zustand überzuführen,[1] wie auch von der daraus abgeleiteten Schlussfolgerung, man könne eine Flüssigkeit bei hinreichend hohem Gasdruck durch Zuführen einer beliebig kleinen Wärmemenge verdampfen.[2] Alle diese Behauptungen beruhen, wie gesagt, auf der Verwechslung des optischen Verschwindens des Meniscus mit der Verwandlung der Flüssigkeit in Gas.

Auch können die Versuche von Hannay und Hogarth über die angebliche Löslichkeit fester Körper in Gasen — soweit ich diese Versuche aus dem in den Beiblättern zu Wied. Ann. (4, p. 335—336, 1880) befindlichen Referate beurtheilen kann — sehr einfach erklärt werden. Wenn die englischen Verfasser finden, dass der in einer Flüssigkeit gelöste feste Körper — solange der hinreichende Druck herrscht — selbst bei um 130° höherer Temperatur als der kritische Punkt gerade wie vorher in der Lösung festgehalten wird und erst bei plötzlicher Erniedrigung des Druckes in Gestalt von Schnee fällt oder sich an der Glaswand festsetzt, so ist dies nur die Folge davon, dass die Dichtigkeit des Lösungsmittels bei dieser Temperatur kleiner als die kritische noch nicht geworden ist. Der Körper blieb also noch immer in der Flüssigkeit aufgelöst und erst nachdem durch die Druckabnahme die Flüssigkeit zu Gas wurde, fand die Ausscheidung des festen Körpers statt.

Die Betrachtung des Diagramms führt uns noch zu einer interessanten Consequenz.

Herr Hofrath Stefan hat bereits vor einem Jahre gezeigt, dass, wenn eine Flüssigkeit unter dem Drucke ihres gesättigten Dampfes sich befindet und durch eine scharf sichtbare Meniscusfläche vom Dampf getrennt ist, dessenungeachtet ein continuirlicher Übergang in der Grenzschicht zwischen Flüssigkeit und Dampf vorhanden sein müsse.

---

[1] Kundt, Wied. Ann. 12, p. 549, 1881, auch p. 540, wo der von Cailletet beschriebene Versuch mit dem Verschwinden des Meniscus zur Grundlage für die ganze Betrachtung genommen wird.

[2] Kundt, l. c. p. 550. Dass die Kundt'schen Versuche anders aufgefasst werden müssen und ihre Erklärung in der von mir angegebenen Beziehung zwischen den Absorptions- und Capillaritätserscheinungen finden, habe ich noch im Jahre 1882 gezeigt. Compt. rend. 95, p. 284—287 und p. 342—343, 1882.

Sv. Wroblewski: Isopyknen der Kohlensäure.

1,2 1,15 1,1 1,05 1,0 0,95 0,9 0,85 0,8 0,75

K

K

0,7

Ein Blick auf das Diagramm bestätigt dies auf das Vollständigste. Nehmen wir an, wir hätten im geschlossenen Raume flüssige Kohlensäure unter dem Drucke ihres gesättigten Dampfes. Es sei die Temperatur, bei welcher wir diese Betrachtungen anstellen wollen, gleich 0° C. Dann ist die Dichte der Flüssigkeit gleich 0·925 und diejenige des gesättigten Dampfes 0·0879.[1] Da sowohl die Flüssigkeit wie das Gas unter demselben Drucke stehen, so sind die beiden Punkte auf dem Diagramm, welche diese beiden Zustände der Kohlensäure angeben, unmessbar nahe von einander entfernt, sie befinden sich aber auf den entgegengesetzten Seiten der Hauptcurve des Diagramms und zwischen ihnen gehen nebeneinander, sich an diese Curve anschliessend, sämmtliche Isopyknen von 0·925 an bis 0·0879. Wird jetzt das Volumen des geschlossenen Raumes verkleinert, so wird ein Theil des Dampfes von der Dichtigkeit 0·0879 in die Flüssigkeit von der Dichtigkeit 0·925 verwandelt. Damit aber diese Verwandlung geschehe, muss der betreffende Theil der Substanz aus dem Punkte, welcher auf dem Diagramm unterhalb der Hauptcurve liegt, zum Punkte, welcher auf der entgegengesetzten Seite dieser Curve sich befindet, hinübergeführt werden. Er muss bei dieser Überführung sämmtliche dazwischen liegenden Isopyknen schneiden. Mit anderen Worten, so lange die Verflüssigung dauert, wird in der Trennungsschicht zwischen Flüssigkeit und Gas kein sprungweiser, sondern ein continuirlicher Übergang der Dichtigkeit vorhanden sein. Nun ist aber ebenso leicht zu zeigen, dass derselbe Zustand in der Grenzschicht vorhanden sein muss, wenn der geschlossene Raum unverändert bleibt, oder wenn die Flüssigkeit in einem offenen Raume verdampft.

Die Dicke dieser Grenzschicht, in welcher der continuirliche Übergang der Dichtigkeit herrscht, muss, wie es sich aus diesen Betrachtungen ergibt, unmessbar klein sein, und nur Dank diesem Zustande ist die Flüssigkeit durch die sichtbare Meniscusfläche von dem auf ihr liegenden Dampfe getrennt.

---

[1] Nach Cailletet und Mathias, l. c.

Über eine experimentelle Bestimmung der Magnetisirungsarbeit.

Von Prof. Dr. A. Wassmuth und Dr. G. A. Schilling.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1886.)

Einleitung.

Was man unter Magnetisirungsarbeit zu verstehen habe, ist unter Anderem in besonders klarer Weise von Sir W. Thomson[1] schon vor längerer Zeit auseinandergesetzt worden.

„Wird nämlich weiches Eisen einem Magnet aus sehr grosser Distanz genähert und hierauf so schnell entfernt, dass dabei der Magnetismus nicht abnimmt, so wird bei der Entfernung mehr Arbeit — sie soll W heissen — verbraucht, als an Arbeit (L) bei der Annäherung gewonnen ward, da bei der Entfernung die Anziehung stärker ist. Die Differenz dieser beiden Arbeitsmengen:

$$A = W - L$$

ist der mechanische Werth der im Eisen erregten magnetischen Vertheilung oder die Magnetisirungsarbeit.“

Diese Anschauung haben wir benützt, um einen Werth für die Magnetisirungsarbeit zu erhalten. Dabei soll der Einfachheit wegen — der Übergang zu dem allgemeinen Fall ist unschwer zu bewerkstelligen — vorausgesetzt werden, dass der permanente Magnet mit einer für alle Theile des Eisens constanten Kraft auf dieses wirke, und dass das Eisen die Form eines verlängerten Rotationsellipsoides besitze, wobei die Richtung der längsten Axe auch die der magnetisirenden Kraft x sei. Das auf diese Art homogen magnetisirte Eisen weise per 1 mm^3 das Moment

[1] W. Thomson, On the mechanical values of distributions of electr. mag. and galv. Phil. Mag. (4) VII. cf. F. d. Phys. 5. 1854. X. Bd. 555.

μ auf und es handelt sich nun darum, die Grösse der Magnetisirungsarbeit $A = W - L$, ebenfalls per $1 mm^3$ gerechnet, zu bestimmen.

Denkt man sich, wie angegeben, den Magnetismus im weichen Eisen fixirt und letzteres hierauf ins Unendliche entfernt, so gibt das Potential dieser beiden, gewissermassen permanenten Magnete aufeinander jene Arbeit W an, die hiezu nöthig ist; nach bekannten Grundsätzen hat man aber in diesem speciellen Falle

$$W = x\mu.$$

Die Grösse L hingegen stellt jene Arbeit vor, die bei der Annäherung des Eisens, während dieses immer stärker magnetisch wird, gewonnen wird. Wie wir auf dem Wege des Experimentes, sowie auch durch Rechnung zeigen werden, ist diese Grösse L durch $\int \mu dx$ gegeben. Wir erhalten demnach die Magnetisirungsarbeit

$$A = x\mu - \int \mu dx = \int x d\mu;$$

hätte man ferner statt der Position, bei welcher die Werthe x, μ, W, L, A gelten, eine andere genommen, die der ersteren unendlich nahe liegt, so wäre für diese Position die Gleichung

$$A + dA = W + dW - (L + dL)$$

aufzustellen, oder es müsste die Elementararbeit

$$dA = dW - dL = d(x\mu) - \mu dx = x d\mu$$

sein.

Versuchsanordnung.

Nach dem Gesagten ist die Bestimmung der Magnetisirungsarbeit A zurückgeführt auf die experimentelle Ermittlung jener Arbeit L, welche bei der Annäherung des Eisens an den permanenten Magnet gewonnen wird, und die natürlich auch jener Arbeit gleich ist, welche man aufwenden müsste, um das Eisen von dem Magnet weg bis in die Unendlichkeit zu entfernen.

Wir benützten als permanenten Magnet einen grossen, von einem constanten Strome umflossenen Elektromagnet, dessen gerade parallele Schenkel in verticaler Lage aufgestellt waren und an ihren oberen Enden a, a zur Erreichung der homogenen

Magnetisirung des darüber befindlichen Eisens mit grossen Ankern b, b versehen waren. Die magnetisirten Eisenellipsoide lagen mit ihrer längsten Axe horizontal und in derselben verticalen Ebene, wie die Schenkel des Elektromagnetes. Mit Hilfe einer arretirbaren Wage und eines aus Kupferdraht hergestellten Trägers liess sich so die Anziehung p zwischen Eisen und Elektromagnet für verschiedene Distanzen beider ermitteln.

Die Änderungen dieser Distanz z — gemessen von der Mittellinie des Eisens bis zur erwähnten horizontalen aa — wurden dadurch erreicht, dass der Elektromagnet mittelst untergelegter Brettchen aus altem, wohlgetrocknetem Holze um bestimmte, genau messbare Strecken gehoben wurde, wobei selbstredend die Anziehung p stieg. Die Fläche jener Curve, deren Abscissen die Distanzen z und deren Ordinaten die Anziehungen p vorstellten, lieferte ein Mass für die Änderung der Arbeit L und sollten sich nun hiefür und für die Änderung des $\int \mu dx$, soweit dies die Beobachtungen überhaupt erlauben, nach unserer obigen Behauptung gleiche Werthe ergeben.

Um die magnetisirende Kraft x und das magnetische Moment μ zu bestimmen, wurde der Strom des Elektromagnetes wiederholt gewechselt und die absolute Grösse jener inducirten Ströme gemessen, welche in einer fest aufgestellten Rolle J_4 einmal ohne, einmal mit dem frei darin schwebenden Eisenstab inducirt wurden.

Diese auf ein Glasrohr gewickelte Rolle hatte zwei Lagen von 261 und 260 Windungen, und eine Länge von 171·8 Mm.; mit den Werthen für die Halbmesser

$$r_0 = 8{\cdot}503;\ r_1 = 9{\cdot}047$$

berechneten wir die Fläche, die beiden Lagen entspricht:

$$f_4 = \frac{521\pi}{3} \frac{r_1^3 - r_0^3}{r_1 - r_0} = 126050 \text{ Mm}^2.$$

Die auf die erste Lage entfallende Fläche ist $0{\cdot}47 \times f_4$; in demselben Verhältnisse 1:0·47 standen auch die entsprechenden Inductionsströme.

Bei der Ermittlung der magnetisirenden Kraft x — proportional dem Ausschlage α an einem Spiegelgalvanometer GG —

kamen beide Lagen der Rolle J_4, bei der des Momentes μ nur eine Lage — Ausschlag β — zur Anwendung; der dem Moment entsprechende Theil des inducirten Stromes war daher proportional β—0·47 α zu setzen.

Das gebrauchte Spiegelgalvanometer $G\,G$ stand in einer Entfernung von über 12 Met. östlich vom Elektromagnet, dessen magnetische Axe im magnetischen Meridian lag. Mit Hilfe eines eisernen Ringes und des Hauy'schen Stabes war dieses Galvanometer hoch astasirt. Da aber der Elektromagnet trotz seiner bedeutenden Entfernung noch immer eine Einwirkung auf das Galvanometer zeigte, wurde ein Theil von dem ihn umfliessenden Strome abgezweigt und durch eine dem Galvanometer gegenüber gestellte Rolle geschickt. Bei dem Wechsel des Hauptstromes kehrte sich auch der Strom in dieser Rolle um; es gelang so die Einwirkung des Elektromagnetes bis auf eine wahrscheinlich von einem Extracurrent herrührende Ablenkung von rund 1·5 Mm., die selbstverständlich mit ihrem Zeichen in Rechnung kam, zu eliminiren.

Auf absolutes Mass wurden die inducirten Ströme dadurch gebracht, dass in die Leitung ein Erdinductor eingeschaltet war.

Bedeutet $F = 9894000\,\text{Mm.}^2$ die Fläche dieses Erdinductors, $H = 2{\cdot}06\,\text{Mm.}^{-1/2}\,\text{Mg.}^{1/2}\,\text{Sec.}^{-1}$ die horizontale Componente des Erdmagnetismus, a den am Galvanometer beobachteten Ausschlag, wenn der Erdinductor aus einer zum magnetischen Meridian senkrechten Lage um 180° gedreht wird, und wie oben $f_4 = 126050\,\text{Mm.}^2$, so rechnet sich die magnetisirende Kraft x nach der Formel:

$$x = \frac{F.H}{f_4} \cdot \frac{\alpha}{a}.$$

Eine mit dem Elektromagnet fest verbundene Inductionsrolle J_5, die mit Hilfe eines Commutators in die Leitung zum Galvanometer eingeschaltet werden konnte, liess durch die in ihr inducirten Ströme erkennen, inwieweit das Moment des Elektromagnetes während der Versuche constant blieb; die hiedurch bedingten Correctionen waren sehr gering und war deren Anwendung nur selten nöthig.

Die nach der oben angegebenen Formel berechnete magnetisirende Kraft x stellt eine mittlere magnetisirende Kraft dar,

wie sie der ganzen Länge der Rolle J_4 entspricht. Um nun darüber Aufschluss zu erhalten, inwieweit der Werth der magnetisirenden Kraft in der Mitte der Rolle von dem am Ende derselben abweicht, wurde das magnetische Feld in horizontaler Richtung mittels einer schmalen, um eine verticale Axe drehbaren Inductionsrolle J_3 untersucht; es blieb dabei gleichgiltig, ob die Rolle um 180° gedreht, oder der Hauptstrom im Elektromagnet gewechselt wurde.

Es zeigte sich, dass in Folge der Anwendung der grossen Anker sich die magnetisirende Kraft bei einer nicht zu grossen Verschiebung in horizontaler Richtung nicht beträchtlich änderte. War die Distanz z zwischen der Rolle und dem Elektromagnet grösser als etwa 100 Mm., so war die magnetisirende Kraft an den Enden der Rolle J_4 kleiner als in der Mitte; der Sinn dieser Abweichung kehrte sich um, wenn die Entfernung kleiner als 100 Mm. wurde.

Bei der Berechnung der magnetischen Momente kam für die sehr langen, dünnen Stäbe die Formel von F. Neumann[1] mit der Voraussetzung, dass die Poldistanz gleich der Länge der Stäbe sei, zur Anwendung; bei den dickeren Stäben, die schon mehr der ellipsoidischen Form nahe kommen, wurde die von Riecke[2] gegebene Formel zur Berechnung des magnetischen Momentes benützt.

Unter Zugrundelegung der Neumann'schen Formel gilt die Gleichung:

$$\frac{4\pi N}{l}\left[1-\frac{r}{L}\right]\mu . v=\frac{F.H}{a}(\beta-0\cdot 47\alpha).$$

Dabei ist für die Rolle $N=261$, $r=8\cdot 5$, $L=171\cdot 8$, und bedeutet l die Länge und v das Volumen des Stabes.

Für die ellipsoidischen Stäbe wird

$$4\pi n\Sigma\mu v=\frac{F.H}{a}(\beta-0\cdot 47\alpha),$$

worin $n=\frac{261}{171\cdot 8}$ die Zahl der Windungen per Längeneinheit

[1] Pogg. Ann. 67. pag. 43.

[2] Pogg. Ann. 149. pag. 446.

darstellt, und

$$\Sigma = \frac{\sigma_1}{\sigma_{11}} + \frac{\sigma_1}{\sigma_{11}}\left(1 - \frac{\sigma_1^2}{\sigma_{11}^2}\right)\left(\frac{1}{5}\frac{1}{\sigma_{11}^2} + \frac{3}{35}\frac{1}{\sigma_{11}^4}\right)$$

ist; darin bedeuten

$$\sigma_1 = \frac{L}{2\lambda}.$$

$\sigma_{11} > 1$ die eine Wurzel der quadratischen Gleichung

$$\frac{L^2}{4\lambda^2\sigma^2} + \frac{r^2}{\lambda^2(\sigma^2 - 1)} = 1.$$

$L = 171 \cdot 8$ die ganze Länge der Rolle, $r = 8 \cdot 5$ ihren Halbmesser, λ^2 die Differenz der Quadrate der Halbaxen des Ellipsoides.

In allen Fällen verschafften wir uns eine strenge Controle für die so erhaltenen Werthe der Momente durch directe Magnetisirungsversuche, wobei in bekannter Weise die in einer langen Spule homogen magnetisirten Eisenstäbe aus der Ostwestlage auf ein Magnetometer einwirkten, und die Wirkung der Spule selbst durch die einer zweiten compensirt war.

Die Magnetisirungsspule hatte eine Länge von 249·2 Mm., einen mittleren Radius $r = 14 \cdot 554$ und enthielt fünf Lagen Draht, von zusammen 421 Windungen. Aus diesen Daten erhält man, falls i die Stromstärke in der Spule bedeutet, die magnetisirende Kraft

$$x = 21 \cdot 09 \times i.$$

Die Rechnung zeigte auch, dass für unsere längsten Stäbe (159·6 Mm.) die magnetisirende Kraft von der Mitte bis zum Ende derselben nur um 1·7% abnahm, so dass eine homogene Magnetisirung derselben gewiss vorausgesetzt werden konnte.

Die Stromstärke wurde an einem Spiegelgalvanometer, das sich in einer Nebenschliessung befand, und für welches der Reductionsfactor mit Hilfe einer Tangentenboussole von Kohlrausch zur grösseren Sicherheit jedesmal von Neuem ermittelt wurde, gemessen.

Diese controlirenden Versuche haben durchwegs eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den mit Hilfe der inducirten

Ströme und den durch Ablenkungsversuche erhaltenen Momenten unter Voraussetzung derselben magnetisirenden Kraft ergeben; hieraus konnte man umgekehrt den Schluss ziehen, dass das magnetische Feld des grossen Elektromagnetes in horizontaler Richtung als nahe homogen anzusehen war.

Zur Illustration des Gesagten mögen die Resultate, wie sie sich für einen dünnen und einen ellipsoidischen Stab ergaben, hier eine Stelle finden.

So erhielten wir z. B. für den Stab V (Länge 159·0, Dicke etwa 2 Mm.), falls x die magnetisirende Kraft, μ_1 das durch Inductionsströme nach Neumann's Formel und μ_2 das durch Ablenkungsversuche und Interpolation ermittelte Moment eines Kubikmillimeters bedeutet, die Werthe:

x	μ_1	μ_2	x	μ_1	μ_2
47·5	2650	2549	135·4	7264	7266
54·2	3240	3030	158·1	8056	8103
60·3	3578	3420	183·5	8546	8635
68·4	4028	3938	207·1	9046	9129
78·4	4780	4576	232·3	9451	9577
88·4	5369	5215	262·5	9721	9998
99·6	6017	5794	284·9	9937	10201
113·9	6742	6382			

Ebenso fanden wir für den Stab II (93·8 Mm. lang, 7 Mm. dick), falls jetzt μ_1 das nach Riecke's Formel aus der Induction bestimmte Moment bedeutet:

x	μ_1	μ_2	x	μ_1	μ_2
46·4	262	237	113·9	663	599
53·1	297	272	130·9	750	693
58·1	328	298	152·0	857	809
68·1	391	351	174·1	953	927
76·5	442	397	197·8	1085	1051
85·4	505	446	224·0	1189	1206
99·1	576	518	247·2	1296	1306

Aus den gegebenen Daten sieht man, was auch durch die übrigen Stäbe bestätigt wird, dass für kleinere x stets μ_2 unter μ_1 liegt, und für grössere x das umgekehrte Verhältniss eintritt.

Es dürfte diese Erscheinung mit dem schon oben erwähnten Umstande zusammenhängen, dass für Distanzen $z \lessgtr 100$ Mm. die magnetisirende Kraft in der Mitte der Stäbe grösser, respective kleiner als die an den Enden war.

Wir hielten es für angezeigt aus μ_2 und μ_1 das Mittel zu nehmen und den so erhaltenen Werth μ der Rechnung zu Grunde zu legen.

Theoretisches.

Nach dem in der Einleitung Gesagten hat die Theorie den Nachweis zu liefern, dass jene Arbeit, welche bei der Annäherung eines (stets homogen magnetisirten) Eisens gewonnen wird, durch $\int \mu dx$ gegeben ist.

Dieser Nachweis kann mit Rücksicht auf unsere Versuchsanordnung in einfacher Weise folgendermassen erbracht werden.

Die nachträgliche Berechnung unserer Versuche zeigte uns, dass es gestattet sei, den ganzen Magnetismus m_1 des Elektromagnetes sich in den Polen desselben in der Distanz $2L$ concentrirt zu denken; diese Pole lagen nach Versuch und Rechnung in der früher erwähnten horizontalen aa, welche die beiden Schenkelenden verband und von wo aus auch die verticalen Distanzen z zwischen Eisen und Elektromagnet gezählt wurden.

Nennt man nun v das Volumen des magnetisirten Eisens, $2l$ die Distanz der Pole, m_2 das Quantum Magnetismus in jedem derselben und setzt man

$$2m_2 l = \mu v = M_2,\ 2m_1 L = M_1$$
$$\beta^2 = L^2 + l^2,$$

so erhält man für die mittlere, der ganzen Länge $2l$ entsprechende magnetisirende Kraft

$$x = \frac{m_1}{l}\left[\frac{1}{[z^2+(L-l)^2]^{1/2}} - \frac{1}{[z^2+(L+l)^2]^{1/2}}\right]$$

oder mit Hilfe einer Reihenentwicklung

$$x = \frac{M_1}{(\beta^2+z^2)^{3/2}}\left[1 + \frac{5}{2}\frac{l^2L^2}{(\beta^2+z^2)^2} + \dots\right]$$

für die Anziehung p zwischen Eisen und Elektromagnet ergibt sich leicht:

$$p = 2m_1 m_2 z \left] \frac{1}{[z^2+(L-l)^2]^{3/2}} - \frac{1}{[z^2+(L+l)^2]^{3/2}} \right]$$

oder

$$p = \frac{3M_1 M_2 z}{(\beta^2+z^2)^{5/2}} + \frac{35}{2} \frac{M_1 M_2 l^2 . L^2 z}{(\beta^2+z^2)^{9/2}} + \dots$$

Will man hieraus die Arbeit berechnen, welche einer Verschiebung des Eisens entspricht, so hat man zu bedenken, dass das Moment des Eisens (M_2) von der Distanz z, respective dem jeweiligen x abhängig ist. Wenn nun auch der Zusammenhang zwischen dem Moment M_2 und x nicht genau bekannt ist, so ist es doch zweifellos, dass für die vorliegenden Versuche eine empirische Näherungsformel, wie, z. B.

$$M_2 = k_1 x - k_2 x^3,$$

worin k_1 und k_2 Constante bedeuten, ausreicht. Denkt man sich hierin x durch z ausgedrückt, und das so erhaltene M_2 in den Ausdruck für p substituirt, so findet man schliesslich nach einfacher Integration für die Arbeit L_z, welche geleistet werden muss, um das Eisen, das sich dabei fortwährend entmagnetisirt, von der Stelle z bis ins Unendliche zu bringen, den Werth:

$$L_z = \int_z^\infty p dz = \frac{k_1}{2} M_1^2 \frac{1}{(\beta^2+z^2)^3} + \frac{5}{2} k_1 M_1^2 l^2 L^2 \frac{1}{(\beta^2+z^2)^5} -$$

$$- \frac{1}{4} k_2 M_1^4) \cdot \frac{1}{(\beta^2+z^2)^6} + \dots$$

Genau denselben Ausdruck für L_z hätte man nun auch erhalten, wenn man

$$\int_z^\infty M_2 dx = \left| k_1 \frac{x^2}{2} - \frac{k_2}{4} x^4 \right|_z^\infty$$

gebildet und darin die Werthe für x substituirt hätte; setzt man noch $M_2 = v\mu$, so ergibt sich

$$\frac{1}{v} \int_z^\infty p dz = \int \mu dx,$$

wie es die obige Behauptung ausspricht.

Berechnet man hingegen $\int x dM_2$, so sieht man sofort, dass der dafür erhaltene Ausdruck von L_2 abweicht; nur für den Fall, dass $k_2 = 0$ ist, dass also auch die Magnetisirungsfunction als constant vorausgesetzt ist, liefert sowohl $\int M_2 dx$ als $\int x dM_2$ denselben Werth, nämlich: $\frac{1}{2} x M_2$.

Man sieht übrigens unmittelbar durch Vergleichung der geschlossenen Ausdrücke für x und p, dass

$$\frac{p}{M_2} = \frac{dx}{dz}$$

ist, woraus wiederum:

$$p\,dz = M_2\,dx$$

folgt.

Am Schlusse unserer Untersuchung erhielten wir Kenntniss von einer Arbeit von G. Adler,[1] in der unter Anderm die Energie magnetisch polarisirter Körper berechnet wird. Um in Kürze den Grundgedanken, der darin zur Anwendung kommt, zu skizziren, sei an den einfacheren Fall der homogenen Magnetisirung eines Ellipsoides erinnert.

Hier gilt die Gleichung

$$x - C\mu - \frac{\mu}{k} = 0,$$

worin μ das Moment per mm^3, x die magnetische Kraft, k die Magnetisirungsfunction und C eine Constante vorstellt. Entsprechend diesen drei Kräften $x, -C\mu, -\frac{\mu}{k}$ lassen sich nach G. Adler drei Antheile der Energie berechnen; der eine: $x\mu$ stellt die Arbeit vor, welche gegen die äusseren Kräfte, diese als unveränderlich gedacht, verrichtet werden muss; der zweite: $-\frac{C}{2}\mu^2$ bezieht sich auf die freien Magnetismen, der dritte: $-\frac{\mu^2}{2k}$ auf die magnetische Molecularkraft und ist unter der Voraussetzung eines constanten k berechnet.

[1] Sitzb. d. k. Akad. II. Abth. XCII. Bd. Wien.

Man erhält so, nach Adler, für die erzielte Energie per Volumseinheit

$$E = x\mu - \frac{C}{2}\mu^2 - \frac{\mu^2}{2k} = x\mu - \frac{\mu}{2}\left(C\mu + \frac{\mu}{k}\right) = \frac{x\mu}{2}.$$

Lassen wir hingegen die Voraussetzung, dass die Magnetisirungsfunction constant sei, fallen und fassen vielmehr, wie es in der Wirklichkeit der Fall ist, k als eine Function von μ auf, so finden wir für die Energie

$$E = x\mu - \frac{C}{2}\mu^2 - \int_0^\mu \frac{\mu}{k}\, d\mu$$

und mit Rücksicht auf die Relation

$$\frac{\mu}{k} = x - C\mu$$

$$E = x\mu - \frac{C}{2}\mu^2 - \int_0^\mu (x - C\mu)\, d\mu$$

$$E = x\mu - \int_0^\mu x\, d\mu = \int \mu\, dx.$$

Die Energie E nach einer Richtung, z. B. nach z differentiirt, gibt (l. c. 1447) die Kraft, mit der der magnetische Körper in dieser Richtung afficirt wird, und es ist daher umgekehrt die Energie die Arbeit, welche bei einer Verschiebung in dieser Richtung geleistet wird. Dieselbe ist, wie oben gezeigt auch nach dieser Adler'schen Deduction, falls sie nur allgemeiner gehalten wird, gleich $\int \mu dx$ zu setzen.

In einer Reihe von anderen Schriften ist ebenfalls μ proportional dem x gesetzt. Da in diesem Falle beide Integrale den gleichen Werth $\frac{1}{2} x\mu$ annehmen, so soll desshalb auf diese Arbeiten nicht näher eingegangen werden.

In einzelnen Fällen[1] wird in der That $\int \mu dx$ als Arbeit für die Lagenänderung gefunden, dieselbe aber unrichtig als „Magnetisirungsarbeit" bezeichnet.

---

[1] So z. B. bei Warburg, Magnetische Untersuchungen. Wied. N. F. 13, pag. 141, der die Arbeit für die Drehung eines Magnetes ermittelt, u. s. w. und Wied. Ann. N. F. 20. 1883.

Bemerkt mag noch werden, dass man in dem allgemeinsten Fall, wenn X, Y, Z die Componenten der von dem permanenten Magnete herrührenden Kräfte und μ_x, μ_y, μ_z die Componenten der Momente vorstellen, als Ausdruck für die Magnetisirungsarbeit:

$$A = \int [X d\mu_x + Y d\mu_y + Z d\mu_z]$$

erhält.

Versuchsresultate.

In den nachfolgenden Angaben bedeuten:

z die Distanz in Mm. zwischen der Mitte des horizontal liegenden Eisenstabes und der die Schenkelenden des Elektromagnetes verbindenden horizontalen aa,

p die Anziehung zwischen Eisen und Magnet in Mgr.,

x die mittlere magnetisirende Kraft,

μ das magnetische Moment per Mm.^{3} (als Mittel aus Inductions- und Ablenkungsversuchen).

$\Sigma p \Delta z$ bringt Glieder von der Form:

$$\frac{p_n + p_{n+1}}{2} (z_n - z_{n+1}),$$

entsprechend der Arbeit, welche beim Übergang von einer Distanz z_n zur kleineren z_{n+1} gewonnen wird; jede solche Grösse ist zur Reduction auf absolutes Mass mit 9808 multiplicirt und durch das Volumen des Stabes dividirt; Dimension Mm.$^{-1}$ Mgr. Sec.$^{-2}$.

$\Sigma \mu \Delta x$ enthält in gleicher Weise Glieder von der Form:

$$\frac{\mu_{n+1} + \mu_n}{2} (x_{n+1} - x_n)$$

und $\Sigma x \Delta \mu$-Posten von der Form:

$$\frac{x_{n+1} + x_n}{2} (\mu_{n+1} - \mu_n).$$

Nach der mehrfach erwähnten Behauptung sollte, abgesehen von den nicht weiter zu beseitigenden Schwierigkeiten des Versuches und der Interpolation, zwischen den beiden Ausdrücken $\Sigma p \Delta z$ und $\Sigma \mu \Delta x$ für grössere oder kleinere Intervalle der z-Gleichheit bestehen; es enthält desshalb die letzte horizontale Reihe zum besseren Vergleiche auch die Summe der einzelnen Theilarbeiten.

Die Versuche wurden mit sechs Eisenstäben ausgeführt, wobei an den Stäben I, III, V die Neumann'sche Formel und an den Ellipsoiden II, IV, VI die Riecke'sche Formel zur Berechnung der magnetischen Momente zur Anwendung kam.

Stab I. Länge 153·8 Mm., Dicke 3·2 Mm., Gewicht 8534·3 Mgr., Dichte 7·678.

Nr.	z	p	x	μ	$\Sigma p \Delta z$	$\Sigma \mu \Delta x$	$\Sigma x \Delta \mu$
1	241·9	102	48·9	1457			
2	227·7	120	54·8	1685	13908	9269	11822
3	213·9	148	62·9	1976	16317	14831	17404
4	200·1	198	71·2	2287	21066	17692	20853
5	186·3	280	80·9	2670	29130	24041	29127
6	172·4	378	92·7	3109	40352	34096	38104
7	158·3	510	106·6	3617	55241	46745	50622
8	144·3	650	124·3	4274	71651	69834	75850
9	130·4	850	140·3	4851	91988	73000	76336
10	114·6	1160	165·4	5696	140100	132364	129160
11	100·7	1470	188·4	6428	161290	139430	129490
12	86·7	1640	220·6	7196	192100	219350	157060
13	72·8	1760	247·2	7842	208510	200000	151100
14	59·0	1680	273·2	8341	209450	210379	129840
					1251103	1191031	1016768

Stab II. Länge 93·8 Mm., Dicke 7 Mm., Gewicht 22485 Mgr., Dichte 7·8164.

Nr.	z	p	x	μ	$\Sigma p \Delta z$	$\Sigma \mu \Delta x$	$\Sigma x \Delta \mu$
1	241·3	50	46·4	250			
2	227·2	60	53·1	285	2643	2327	1741
3	213·4	60	58·1	313	2823	1495	1557
4	199·6	65	68·1	371	2942	3420	3660
5	185·8	85	76·4	420	3529	3322	3540
6	171·9	125	85·4	475	4978	3983	4450
7	157·8	160	99·1	547	6850	7001	6642
8	143·8	210	113·9	631	8831	8717	8946
9	130·0	275	130·9	721	11412	11492	11016
10	114·6	345	152·0	838	16277	16395	15842
11	100·7	395	174·1	940	17536	19591	17446
12	86·7	460	197·8	1068	20406	23795	23802
					98227	101538	98642

Stab III. Länge 159·6 Mm., Dicke 2·35, Gewicht 5253.2 Mgr.
Dichte 7·718

Nr.	z	p	x	μ	$\Sigma p \Delta z$	$\Sigma \mu \Delta x$	$\Sigma x \Delta \mu$
1	241·8	70	41·2	1732	15893	12240	16028
2	228·1	90	47·6	2093	20383	16051	20440
3	214·3	115	54·6	2493	26038	18907	24170
4	200·4	145	61·6	2909	34540	22950	30600
5	186·3	195	68·9	3378	46220	41960	45208
6	172·2	260	80·3	3984	60020	55220	51440
7	158·2	335	93·2	4577	79040	57060	67518
8	144·4	460	104·8	5259	104650	98680	86300
9	130·5	585	122·3	6019	162630	144770	110980
10	113·4	735	144·8	6850	158920	154100	109160
11	99·7	875	166·2	7552	183450	206170	113680
12	85·9	970	192·4	8186	201300	190369	66640
13	72·0	1040	215·2	8513	204770	278380	149890
14	58·0	990	246·7	9162			
					1297854	1296857	892054

Stab IV. Länge 90·7 Mm., Dicke 5·7 Mm., Gewicht 14755.7 Mgr.
Dichte 7·6892.

Nr.	z	p	x	μ	$\Sigma p \Delta z$	$\Sigma \mu \Delta x$	$\Sigma x \Delta \mu$
1	241·3	40	40·6	260	7031	4107	4399
2	213·8	60	54·0	353	10738	6355	7040
3	185·8	90	69·5	467	16526	9112	10764
4	157·7	140	86·5	605	25495	25112	23400
5	130·0	220	121·5	830	21435	15005	17790
6	113·4	285	138·2	967	21541	22367	20413
7	99·7	330	159·8	1104	24874	28849	25291
8	85·9	375	184·3	1251	27186	37349	36666
9	72·0	390	212·1	1436	26845	37125	27389
10	58·0	360	236·9	1558			
					181671	185381	173152

Stab. V. Länge 159 Mm., Dicke 2 Mm., Gewicht 3338.2 Mgr., Dichte 7·718.

Nr.	z	p	x	μ	$\Sigma p\Delta z$	$\Sigma\mu\Delta x$	$\Sigma x\Delta\mu$
1	242·1	50	47·5	2600	18640	19212	27205
2	228·4	70	54·2	3135	25034	20237	20896
3	214·6	90	60·3	3500	32306	30306	31086
4	200·7	115	68·4	3983	45240	43305	51013
5	186·7	170	78·4	4678	61550	49850	51208
6	172·6	215	88·4	5292	77780	62709	57716
7	158·6	275	99·6	5906	97790	89150	70028
8	144·8	350	113·9	6562	124500	148640	87628
9	130·9	440	135·4	7265	188940	174166	119600
10	114·4	570	158·1	8080	189500	211709	87109
11	100·7	650	183·5	8590	214350	208600	97253
12	86·9	720	207·1	9088	232460	234385	93592
13	73·0	755	232·3	9514	230170	292547	85604
14	59·0	695	262·5	9860	199210	223200	57203
15	45·0	560	284·9	10069			
					1737470	1808021	937141

Stab VI. Länge 86·5 Mm., Dicke 11 Mm., Gewicht 41234.3 Mgr. Dichte 7·7371.

Nr.	z	p	x	μ	$\Sigma p\Delta z$	$\Sigma\mu\Delta x$	$\Sigma x\Delta\mu$
1	200·0	80	67·2	182·8	5567	4290	4417
2	172·5	140	87·5	239·9	9756	7079	7992
3	144·6	240	112·8	319·7	15256	15264	14258
4	116·5	350	153·7	426·7	20647	24124	26609
5	88·8	460	201·8	576·4	14576	18515	20365
6	72·3	500	231·5	670·4			
					65802	69272	73641

Wie man durch graphische Construction leicht findet, ist bei den dicken Stäben (II, IV, VI) das magnetische Moment μ nahezu proportional der magnetisirenden Kraft x. Man erwartet demnach, dass $\int \mu dx$ und $\int x d\mu$ nicht allein unter sich, sondern auch dem Werthe $\int p dz$ gleich seien.

In der That erhält man z. B. für den Stab IV, diesen Grössen entsprechend die Zahlen:

185381 173152 181671 [1]

oder wenn man nur bis zur vorletzten Beobachtung, d. i. bis $z = 72$ Mm. geht, die Zahlen:

148256 145763 154826.

Ebenso liefert der dickere Stab II für $z = 86 \cdot 7$ Mm. die Zahlen:

101538 98642 98227

oder wenn man auch hier nur bis zur vorletzten Beobachtung $z = 100 \cdot 7$ Mm. geht

77743 74840 77821;

für den dicksten der angewandten Stäbe, d. i. für den Stab VI lauten die Zahlen:

69272 73641 65802

und bis zur vorletzten Beobachtung:

50757 53276 51226.

Die noch vorhandenen verhältnissmässig geringen Abweichungen zwischen Theorie und Experiment erklären sich daraus, dass bei den erwähnten drei Stäben in Folge ihrer grösseren Dicke zu der horizontalen Magnetisirung auch noch eine solche in verticaler Richtung hinzukommt.

---

[1] Würde man unter der Voraussetzung, dass $C = 0{\cdot}16159$ die bekannte Constante für das Rotationsellipsoid bezeichnet, den obigen Berechnungen der Arbeit statt x die Grösse $R = x - C\mu$ zu Grunde legen, so erhielte man für $\int R d\mu = \int \mu dR$ ungefähr 16000, also eine Zahl, die von der beobachteten $\Sigma p \Delta z = 98227$ vollständig abweicht. Es zeigt also auch der Versuch, dass bei der Berechnung der Integrale nur die äusseren Kräfte in Betracht zu ziehen sind.

Es ist ferner zu bedenken, dass diese Stäbe durchgehends bedeutend kürzer waren als die umschliessende 171·8 Mm. lange Inductionsspule; die mittlere magnetisirende Kraft, wie sie dieser langen Spule entsprach, musste demnach von derjenigen, welche die Magnetisirung bewirkte, in etwas abweichen.

Bei den drei dünnen Stäben I, III, V ging die Magnetisirung immer über den Wendepunkt hinaus und sieht man unschwer aus den obigen Tabellen, dass in diesem Falle nicht allein $\Sigma\mu\Delta x$ bedeutend grösser ist als $\Sigma x\Delta\mu$, sondern dass auch die erstere Summe an $\Sigma p\Delta z$ sehr nahe herankommt.

So ist für den Stab Nr. I

	$\Sigma p\Delta z$	$\Sigma\mu\Delta x$	$\Sigma x\Delta\mu$
bis $z =$ 59·0	1251103	1191031	1016768
72·8	1041653	980652	886928
86·7	833143	780652	735828

Ebenso ist für den Stab III:

	$\Sigma p\Delta z$	$\Sigma\mu\Delta x$	$\Sigma x\Delta\mu$
bis $z =$ 58·0	1297854	1296857	892054
72·0	1093084	1018477	742164
85·9	891784	828108	675524
99·7	708334	621938	561844

und schliesslich für den Stab V:

	$\Sigma p\Delta z$	$\Sigma\mu\Delta x$	$\Sigma x\Delta\mu$
bis $z =$ 45·0	1737470	1808021	937141
59·0	1538260	1584816	879938
73·0	1308090	1292269	794334
86·9	1075630	1057884	700742
100·7	861280	849284	603489
114·4	671780	637575	516380
130·9	482840	463409	396780

Die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment sind nur geringe und liegen unter der durch die Beobachtungsfehler bedingten Grenze.

Da die Magnetisirungsarbeit durch

$$\int x d\mu = \int \left(C\mu + \frac{\mu}{k}\right) d\mu = \frac{C}{2}\mu^2 + \int \frac{\mu}{k}\, d\mu$$

gegeben ist, so ersieht man daraus, dass zur Erzielung einer bestimmten Magnetisirung eine um so kleinere Arbeit aufgewendet werden muss, je kleiner C, d. h. je gestreckter das Ellipsoid ist; das Minimum an Arbeit würde man für einen unendlich langen Stab oder einen Ring nöthig haben, da hier eben keine freien Magnetismen auftreten.

Das zweite Glied in dem obigen Ausdruck für $\int x d\mu$ gibt jenen Betrag an Arbeit an, welcher zur Überwindung der magnetischen Molekularkraft aufgewendet wird; es lässt sich indess nicht behaupten, dass diese Arbeit unter Voraussetzung gleicher μ für alle Eisensorten gleich ist.

Es ist begreiflich, dass für die Magnetisirungsarbeit: $\int x d\mu$ ein Maximum besteht. Dasselbe wurde von uns für die Stäbe V und III [1] auf die Art bestimmt, dass die Arbeiten als Abscissen [2] und die Werthe der Magnetisirungsfunction als Ordinaten dargestellt wurden; diese Curve geht schliesslich unzweifelhaft in eine gerade Linie über, deren Schnittpunkt mit der Abscissenaxe die Maximalarbeit liefert. Unter Aufstellung der Gleichung der genannten Geraden erhielten wir so aus den letzten Punkten für den Stab V die Maximalwerthe

1640631, 1640968, 1649164, 1642952, 1639549,

woraus sich als Mittel

$$A_5 = 1642653$$

ergibt.

Ebenso lieferte der Stab III die Werthe

1674424, 1668174, 1656334, 1665824, 1645064

und das Mittel

$$A_3 = 1649964.$$

Die Maximalarbeit per Kilogramm wäre demnach

$$\frac{1 \cdot 65 \times 10^3}{9808 \times 7 \cdot 8} = 0 \cdot 0216 \text{ Kgm.}$$

Auf den nachgewiesenen Satz, dass die Arbeit zu einer Verschiebung des Eisens der Änderung des Integrals $\int \mu dx$ ent-

[1] Diese Stäbe wiesen die Maximalmomente 12645, resp. 12824 auf.

[2] Bei der Berechnung der Anfangsglieder von $\int \mu dx$ etc. wurde ein Dreieck zu Grunde gelegt.

spricht, lässt sich eine Methode zur Bestimmung der magnetisirenden Kraft x in einem magnetischen Felde gründen. Bringt man nämlich an die zu untersuchende Stelle ein kurzes, dickes Ellipsoid und bestimmt mit Hilfe einfacher Wägungen in gemessenen Distanzen die Arbeit L, die angewendet werden muss, um das Eisen aus dem Magnetfelde zu bringen, so wird diese Arbeit L dem Quadrate der magnetisirenden Kraft strenge proportional sein. Bei einem derartigen Ellipsoid ist nämlich das Moment μ proportional dem x, d. h. in der Gleichung

$$x = (C + \frac{1}{k})\mu$$

ist k als Constante anzusehen, und es wird die Arbeit

$$L = \int \mu dx = \tfrac{1}{2} x\mu = \frac{x^2}{2(C + \frac{1}{k})} = \frac{x^2}{g}$$

oder es ist: $x^2 = gL$, woraus x zu bestimmen ist.

So wurde z. B. für den Stab II (Länge 93·8 Mm., Dicke 7 Mm.) die Constante $g = 0 \cdot 35$ aus der zehnten Beobachtung berechnet und nach der Formel

$$x = \sqrt{0 \cdot 35 \times L}$$

erhalten:

Nr.	L	x berechnet	x beobachtet
4	14208	70·5	68·1
6	22715	89·2	85·4
7	29565	101·7	99·1
8	38396	115·9	113·9
10	66085	152·1	152·0
12	104027	190·8	197·8

In ganz gleicher Weise ergab sich für den Stab VI (Länge 86·5 Mm., Dicke 11 Mm.) aus der fünften Beobachtung:

$$x = \sqrt{0 \cdot 71 \times L}$$

und es wurde erhalten

Nr.	L	x	
		berechnet	beobachtet
1	6142	66·0	67·2
2	11709	91·2	87·5
3,	21465	123·4	112·8
4	36721	161·5	153·7
5	57368	201·8	201·8
6	71044	226·0	231·5

Wendet man kürzere Stäbe an, so wird die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung jedenfalls noch besser.

Die Vortheile dieser Methode liegen darin, dass der Fehler in der Messung der Arbeit auf die Hälfte herabgedrückt wird, und dass auf diese Art nicht nur sehr grosse, sondern auch in ihrer Richtung wechselnde magnetisirende Kräfte gemessen werden können.

Fasst man die Resultate der vorstehenden Untersuchung zusammen, so kann man unter der Voraussetzung, dass bei homogener Magnetisirung die magnetisirende Kraft x per Volumseinheit das Moment μ erzeuge, sagen:

1. Die Arbeit für die Lagenänderung des Eisens ist gleich der entsprechenden Zu- und Abnahme von $\int \mu dx$;
2. die eigentliche Magnetisirungsarbeit ist durch die Änderung von $\int x d\mu$ gegeben, und nur in jenem Falle, dass μ proportional x bleibt, liefern $\int \mu dx$ und $\int x d\mu$ denselben Werth $\frac{1}{2} x\mu$;

in welchem Falle man auch die Arbeit dem Quadrate von x proportional setzen kann.

Es sei uns schliesslich noch gestattet, hier zu erwähnen, dass zu dieser Untersuchung eine Reihe von Apparaten hierorts von den Directoren des physikalischen, mineralogischen und chemischen Institutes und aus dem k. k. Gymnasium entlehnt wurden; wir erlauben uns hiefür an dieser Stelle unsern Dank abzustatten.

NACHSCHRIFT

von Prof. Dr. **A. Wassmuth.**

Nach dem Auseinandergesetzten unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass die einer Verschiebung des Eisens (um dz) entsprechende Magnetisirungsarbeit durch: $xd\mu$ dargestellt wird. Das Potential: $x\mu$ von Magnet und Eisen erleidet eben dabei eine Änderung:

$$d(x\mu) = \mu dx + xd\mu,$$

wovon der erste Theil sich auf die Arbeit der Lagenänderung, der zweite auf die der Magnetisirung bezieht.

Aber auch in jenem Falle, wo das Moment μ bei constanter magnetisirender Kraft x etwa in Folge von Druck- oder Temperaturänderungen um $d\mu$ wächst, ist die aufzuwendende Magnetisirungsarbeit durch $xd\mu$ gegeben; um diesen Betrag nimmt aber das gegenseitige Potential: $x\mu$ zu.

Ich war daher wohl berechtigt, die Grundgleichung der mechanischen Wärmetheorie in ihrer Anwendung auf die Magnetisirung [1] in der Form:

$$dQ = dU - xd\mu$$

aufzustellen und hieraus eine Formel für die Temperaturänderung bei dem Magnetisiren abzuleiten. Auch standen hiemit die bekannten Versuche von Herwig, wie ich später [2] nachwies, in befriedigender Übereinstimmung, soweit dies überhaupt bei so heiklen experimentellen Untersuchungen zu erwarten war.

---

[1] Sitzb. d. k. Akad. LXXXVI. Bd. II. 546.
[2] Sitzb. d. k. Akad. LXXXIX. Bd. II. 104.

Es war somit nicht zulässig, wenn Warburg und Hönig[1] für die Grundformel die Form:

$$dQ = dU - \mu dx$$

annahmen und hieraus den unrichtigen Schluss zogen, dass die ungleiche Magnetisirbarkeit des Eisens bei verschiedenen Temperaturen auf die Wärmeerzeugung beim Magnetisiren keinen wesentlichen Einfluss ausübe.

Selbstredend räume ich gerne ein, dass ausser der erwähnten Ursache noch andere Factoren bei der Wärmeerzeugung mitwirken können.

---

[1] Wiedemann's Annal. 20. 1883.

Über die Brennpunktscurve der räumlichen Parabel.

Von **Wilhelm Wirtinger,**
Stud. phil. in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1886.)

Herr Cremona hat in der Abhandlung „Nuove Ricerche di geometria pura sulle cubiche gobbe ed in ispecie sulla parabola gobba. Mem. d. Ac. d. sc. dell' Ist. di Bologna, II. Ser. Tom. III, 1863," einige allgemeine Sätze über Raumcurven dritter Ordnung aufgestellt und ist durch Specialisirung dieser Theoreme zu Sätzen über rechtwinklige Tangenten, Osculationsebenen etc. der räumlichen Parabel gelangt. An derselben Stelle ergibt sich auch, dass der Ort der Brennpunkte der Parabeln in den Osculationsebenen einer räumlichen Parabel eine Raumcurve dritter Ordnung ist, welche den imaginären Kugelkreis in zwei Punkten schneidet.

Dieser Ort ergibt sich daselbst als Doppelcurve derjenigen Regelfläche, welche von allen den imaginären Kugelkreis treffenden Axen gebildet wird, und deren Doppeltangentialebenen die gegebene Curve einhüllen.

Die folgenden Zeilen beschäftigen sich eingehender mit dieser Brennpunktscurve und zwar ausgehend von einer einfachen und directen Construction der Brennpunkte.

I. Bildet man aus fünf Ebenen α, β, γ, δ, ε die fünf möglichen Tetraëder und umschreibt jedem dieser Tetraëder eine Kugel, so schneiden sich diejenigen vier Kugeln, welche vier Tetraëdern umschrieben sind, die eine und dieselbe Ebene α gemeinsam haben, in einem Punkte a dieser Ebene α.

Es schneiden nämlich die übrigen vier Ebenen β, γ, δ, ε auf α die Geraden eines vollständigen Vierseits aus, die vier Kugeln aber schneiden α in vier Kreisen, welche den aus den Geraden

des vollständigen Vierseits gebildeten Dreiseiten umschrieben sind. Diese Kreise schneiden sich nach einem bekannten Theorem in einem Punkte *a*, dem Brennpunkte der Parabel, welche die Seiten des Vierseits berührt. Ebenso ist auf β, γ, δ, ε je ein Punkt *b*, *c*, *d*, *e* bestimmt.

Die fünf Ebenen α, β, γ, δ, ε bestimmen aber zugleich eine sie osculirende räumliche Parabel, und diese bestimmt durch ihre Osculationsebenen auf jeder der Ebenen α, β, γ, δ, ε dieselbe ebene Parabel, deren Brennpunkt vorhin construirt wurde.

Die Punkte *a*, *b*, *c*, *d*, *e* auf α, β, γ, δ, ε sind daher die Brennpunkte der Parabeln, welche durch alle Osculationsebenen einer räumlichen Parabel P_3, welche α, β, γ, δ, ε zu Osculationsebenen hat, auf ihnen ausgeschnitten werden.

Der Punkt *a* liegt seiner Construction zu Folge auf jeder Kugel, welche irgend einem Tetraëder des Systems umschrieben ist, dessen eine Seitenfläche α ist. Die beiden Kugeln, welche den Tetraëdern α, β, γ, δ und α, β, γ, ε umschrieben sind, enthalten daher gleichzeitig die Punkte *a*, *b*, *c* und (α, β, γ), wo (α, β, γ) den Schnittpunkt der drei Ebenen α, β, γ bezeichnet.

II. Daraus folgt, dass *a*, *b*, *c* (α, β, γ) in einer Ebene und auf einem Kreise liegen müssen.

Hieraus folgt sofort:

III. Bildet man bei einer räumlichen Parabel ein Tetraëder von Osculationsebenen, so sind die Brennpunkte der auf ihnen liegenden Parabeln die Ecken eines neuen Tetraëders, welches dem Tetraëder der Osculationsebenen sowohl ein- als auch umgeschrieben ist, und beide Tetraëder haben dieselbe umschriebene Kugel.

Nach dem vorigen Satze geht nämlich die Ebene dreier Brennpunkte durch den Schnittpunkt der zugehörigen Osculationsebenen und die Brennpunkte selbst liegen auf der umschriebenen Kugel.

Aus den bekannten Sätzen über solche Tetraëder folgt nun:

IV. Hat man zwei Paare von Osculationsebenen einer räumlichen Parabel, so liegen die Verbindungs-

linie des einen Paares von Brennpunkten, die Schnittgerade des zugehörigen Ebenenpaares mit der Verbindungsgeraden des andern Brennpunktpaares und der Schnittgeraden des andern Ebenenpaares auf einem Hyperboloid.

Nennen wir die Schnittgerade der beiden Osculationsebenen die zugehörige Axe zur Verbindungslinie der Brennpunkte, so können wir auch sagen:

V. Zwei Bisecanten der Brennpunktscurve und ihre zugehörigen Axen liegen auf einem Hyperboloid.

Wir beweisen ferner, dass die Brennpunkte eine Raumcurve dritter Ordnung erfüllen.

Seien $\alpha, \beta, \gamma, \xi$ vier Osculationsebenen an P_3, a, b, c, x die respectiven auf ihnen liegenden Brennpunkte; α, β, γ sollen fest, ξ dagegen veränderlich sein. Die Geraden (α, β), (α, γ), (β, γ) bezeichnen wir mit g_3, g_2, g_1 und ihre Schnittpunkte mit ξ respective mit x_3, x_2, x_1. Dann liegt x nach II sowohl auf der Ebene (b, c, x_1) als auch auf (a, c, x_2) und (a, b, x_3). Durchläuft nun ξ alle Osculationsebenen von P_3, so durchlaufen x_1, x_2, x_3 auf g_1, g_2, g_3 drei projectivisch ähnliche Punktreihen, denen respective die Ebenenbüschel (b, c, x_1), (a, c, x_2), (a, b, x_3) perspectivisch sind. Diese sind daher untereinander projectiv, und es folgt:

VI. Ihr Erzeugniss, der Ort des Punktes x, ist eine Raumcurve dritter Ordnung.

Mit diesem Satze folgt aus dem früheren weiter der folgende:

VII. Die Brennpunkte der Parabeln auf den Osculationsebenen von P_3 bestimmen ein Nullsystem.

Legt man nämlich durch einen Punkt p des Raumes die Osculationsebenen an P_3, so liegen die Brennpunkte ihrer Parabeln in einer durch p gehenden Ebene, seiner Nullebene, und in jeder Ebene π liegen drei Brennpunkte, deren zugehörige Osculationsebenen an P_3 sich in einem Punkte von π schneiden, dem Nullpunkte von π.

Dieses Nullsystem ist sowohl von dem durch P_3 bestimmten, als auch von dem durch die Brennpunktcurve bestimmten verschieden.

Um das Nullsystem nachzuweisen, ist nur zu zeigen, dass, wenn die Ebene π_1 durch p hindurchgeht, der Pol von π_1, p_1 auf π liegt, welcher Beweis auf Grund der Sätze III, IV, V wörtlich so geführt werden kann, wie bei dem Nullsystem einer Curve dritter Ordnung [1] aus den analogen Sätzen. Dieses Nullsystem bestimmt zusammen mit dem P_3 zugehörigen eine geschaarte Collineation.

Jedem Punkte des Raumes gehört in dem einen Systeme eine Nullebene zu, deren Nullpunkt im andern Systeme der collinear entsprechende Punkt ist. Die Verbindungslinien entsprechender Punkte bilden die Strahlen eines linearen Strahlensystems, dessen Axen entsprechende Punkte der Collineation auf den Strahlen des Systems nach constantem Doppelverhältnisse trennen.

Insbesondere ergibt sich hieraus Folgendes:

VIII. Das Doppelverhältniss der vier Brennpunkte ist gleich dem Doppelverhältnisse der vier entsprechenden Punkte auf P_3.

Und

IX. Besteht auf P_3 eine kubische Involution mit der Axe g, so bilden die Brennpunkte, welche den eizelnen Punktgruppen entsprechen, wieder eine kubische Involution auf der Brennpunktcurve.

Die Axe dieser neuen Involution erhält man folgendermassen:

Die Ebene der Brennpunkte ist die Nullebene in dem unter VII beschriebenen Nullsysteme des Schnittpunktes p der drei in den Punkten einer Gruppe der Involution an P_3 gelegten Schmiegungsebenen. Dreht man die Ebene der Punkte auf P_3 um g, so bewegt sich p auf g', der zu g conjugirten Geraden in dem durch P_3 bestimmten Nullsysteme.

X. Demnach dreht sich die Ebene der Brennpunkte um die zu g' conjugirte Gerade g'' in dem unter VII beschriebenen Nullsysteme als Axe.

---

[1] Vergl. Schröter, Obfl. 2. Ord. u. Raumc. 3. Ord., pag. 296.

Man kann insbesondere nach solchen Geraden g fragen, die mit g'' zusammenfallen. Es sind dies die sich in beiden Nullsystemen selbst entsprechenden Geraden.

Diese Geraden bilden das vorige Strahlensystem erster Ordnung und erster Classe, dem jedenfalls auch die Verbindungsgerade eines Punktes der Curve mit seinem Brennpunkte angehört. Aus den bekannten Eigenschaften des Strahlensystemes und der geschaarten Collineation [1] folgt nun unmittelbar:

XI. Die Verbindungsgeraden eines Punktes von P_3 mit seinem Brennpunkte schneiden sämmtlich zwei feste Gerade u, v und zwar so, dass Brennpunkt und zugehöriger Punkt durch die Schnittpunkte mit u, v nach constantem Doppelverhältnisse getrennt sind.

Da es nun vier Tangenten der P_3 gibt, welche u, v schneiden, so folgt, dass diese auch Tangenten der Brennpunktscurve sind. Dieselben gehen durch die Schnittpunkte des zu P_3 gehörigen Kegelschnittes auf der unendlich fernen Ebene mit dem imaginären Kugelkreise. Gleichzeitig folgt aus den Untersuchungen von Voss, [2] dass jene Geraden eine Regelfläche sechster Ordnung erfüllen, unter deren Haupttangentencurven sich auch P_3 und die Brennpunktscurve befinden.

Die vier noch übrigen Schnittpunkte der Brennpunktscurve mit der Tangentenfläche von P_3 liegen auf den vier Osculationsebenen, welche den imaginären Kugelkreis berühren.

Hat man vier unendlich nahe Osculationsebenen, so geht die ihrem Tetraëder umschriebene Kugel durch vier unendlich nahe Punkte der Brennpunktscurve und enthält gleichzeitig zwei unendlich nahe Punkte von P_3.

XII. Die Krümmungskugel in einem Punkte der Brennpunktscurve berührt also die ursprüngliche Curve im zugehörigen Punkte und der Krümmungskreis enthält diesen nach II selbst.

Den Brennpunkt auf einer beliebigen Osculationsebene construirt man, wenn man von den Schnittpunkten ihrer unendlich

---

[1] Vergl. z. B. Reye, Geometrie der Lage. Zweite Auflage, II. pag. 80 ff.

[2] Math. Annalen, Bd. 13.

fernen Geraden mit dem imaginären Kugelkreise Tangenten zieht an die in ihr gelegene Parabel und diese zum Schnitt bringt.

Durch jede der beiden Tangenten geht eine Osculationsebene an P_3 und zieht man durch die zweiten Kreispunkte dieser beiden Ebenen wieder Tangenten an die respectiven in ihnen gelegenen Parabeln, so erhält man die beiden noch in der reellen Osculationsebene gelegenen Brennpunkte als Schnitte dieser Tangenten mit den in der ersten Ebene gelegenen. Rückt nun unsere beliebige Schmiegungsebene unendlich nahe an die unendlich ferne Ebene heran, so geht ihre unendlich ferne Gerade in die Tangente des unendlich fernen Punktes von P_3 über.

Legt man aus den Schnittpunkten a_1, a_2 dieser Tangente t mit dem imaginären Kugelkreise K an den Kegelschnitt auf der unendlich fernen Ebene die beiden Tangenten t_1, t_2, so treffen sich diese im Brennpunkte des unendlich fernen Kegelschnittes von P_3. t_1 und t_2 werden K noch in zwei Punkten p_1, p_2 treffen. Wir wollen zeigen, dass die Brennpunktscurve durch p_1 und p_2 hindurch geht. In der That, legen wir durch t_1 t_2 die durch jede von ihnen noch mögliche Osculationsebene τ_1, τ_2, so berühren die in ihnen gelegenen beiden Kegelschnitte die Geraden (p_1, a_1), (p_2, a_2), das sind t_1, t_2 in den Punkten a_1, a_2.[1] Um die Brennpunkte der Kegelschnitte in τ_1, τ_2 zu construiren, hat man durch p_1 und a_1, p_2 und a_2 Tangenten an die respectiven Kegelschnitte in τ_1, τ_2 zu legen und diese zum Schnitt zu bringen. Da nun die eine dieser Tangenten mit (p_1, a_1), (p_2, a_2) respective zusammenfällt, die zweite respective durch p_1, p_2 zu ziehen ist, so erhellt, dass p_1 p_2 die Brennpunkte auf τ_1, τ_2 sind.

XIII. Die Brennpunktscurve trifft demnach den imaginären Kugelkreis in zwei Punkten, und alle sie enthaltenden Flächen zweiter Ordnung haben ein System paralleler Kreisschnittebenen gemeinsam.[2]

---

[1] vd. Schröter, Th. d. Obfl. 2. Ord. und der Raumcurven III. Ord. pag. 314.

[2] Dies trifft nur dann nicht zu, wenn der Kegelschnitt auf der unendlich fernen Ebene Träger einer kubischen Tangenteninvolution ist, welche den imaginären Kugelkreis erzeugt. Dann existirt kein Nullsystem, die Brennpunktscurve wird zu einer imaginären Geraden, die räumliche Parabel selbst imaginär. v. Cremona, l. c. Art. IV.

Damit eine gegebene Raumcurve dritter Ordnung eine Brennpunktscurve sei, ist also erforderlich, dass sie den imaginären Kugelkreis schneidet. Allein dies ist scheinbar noch nicht hinreichend. Es ist nämlich mit einer Curve, welche Brennpunktscurve sein soll, durch ihre drei Schnittpunkte mit der unendlich fernen Ebene zugleich die Tangente der räumlichen Parabel in eben dieser Ebene gegeben.

Verbindet man nämlich den reellen mit den beiden imaginären Schnittpunkten, so treffen diese Geraden den imaginären Kugelkreis ein zweites Mal. Die Verbindungslinie dieser beiden Schnittpunkte ist bereits die gesuchte Tangente.

Die Developpable der vorgelegten Curve schneidet überdies den imaginären Kugelkreis ausser in den beiden Curvenpunkten, noch in vier Punkten, durch welche nach dem früheren die gemeinsamen Tangenten beider Curven gehen und durch welche also auch der auf der unendlich fernen Ebene zur räumlichen Parabel gehörige Kegelschnitt gehen muss. Durch diese vier Punkte gehen aber zwei Kegelschnitte, welche die vorhin bestimmte Gerade berühren, und der respective Berührungspunkt ist zugleich Berührungspunkt der unendlich fernen Ebene mit der räumlichen Parabel.

Die Verbindungslinie des reellen Schnittpunktes der gegebenen Curve mit einem jener Berührungspunkte muss nun nach dem Vorigen dem durch die vier gemeinsamen Tangenten bereits bestimmten Strahlensysteme angehören und in der Osculationsebene des reellen Schnittpunktes liegen. Ist dies der Fall, dann liefern die Schnittpunkte der beiden Axen des Strahlensystemes, reeller Brennpunkt und Berührungspunkt, auf jener Verbindungsgeraden den Werth des Doppelverhältnisses, nach welchem die Axen Brennpunkt und Curvenpunkt trennen.

Da die Osculationsebene des reellen Schnittpunktes und die unendlich ferne Ebene entsprechende Ebenen sein müssen in der durch die Axen und jenes Doppelverhältniss bestimmten Collineation, so tritt als weitere Bedingung hinzu die Gleichheit der Doppelverhältnisse des Ebenenbüschels, welches besteht aus der unendlich fernen Ebene, der Osculationsebene des reellen Schnittpunktes und den beiden durch die Schnittgerade dieser beiden Ebenen und die Axen des Strahlensystemes gelegten Ebene

einerseits und der Punktreihe anderseits, welche der Berührungspunkt des Kegelschnittes, der reelle Schnittpunkt der zu untersuchenden Curve und die Schnittpunkte der beiden Axen auf der Axe des vorigen Ebenenbüschels bilden. Unter diesen Umständen ist sofort ersichtlich, dass das Bild der vorgelegten Curve in der so bestimmten Collineation eine räumliche Parabel ist, deren Brennpunktscurve die vorgelegte Curve ist. Alle diese Bedingungen sind jedoch identisch erfüllt, sobald die Raumcurve den imaginären Kugelkreis zweimal trifft. Denn dieser bestimmt dann mit ihr eine Regelfläche vierter Ordnung deren Doppeltangentialebenen eine räumliche Parabel von der gesuchten Beschaffenheit umhüllen.

Es kann somit jede den imaginären Kugelkreis zweimal schneidende Raumcurve dritter Ordnung als Brennpunktscurve aufgefasst werden und es gibt nur eine einzige räumliche Parabel, welche die vorgelegte Curve zur Brennpunktscurve hat.

Es ist selbstverständlich, dass ganz dieselben Betrachtungen auch für den allgemeinen Fall eines beliebigen Kegelschnittes in irgend einer Osculationsebene an Stelle des imaginären Kugelkreises auf der unendlich fernen Ebene angestellt werden können. An Stelle der Brennpunktscurve tritt dann die Doppelcurve derjenigen Fläche vierter Ordnung, welche von allen, den gegebenen Kegelschnitt schneidenden Axen gebildet wird. Unser Nullsystem bezieht dann die Fläche reciprok auf sich selbst und ist identisch mit dem von Clebsch analytisch, von Krause synthetisch nachgewiesenen Nullsystem bei Regelflächen vierter Ordnung mit irreducibler Doppelcurve. [1]

---

[1] Clebsch, Math. Annalen 2. Krause, Inaug. Diss. 1879. Strassburg. Vergl. Reye, Geometrie der Lage. II. pag. 118 ff.

Diese allgemeine Fläche bildet auch den Ausgangspunkt der Untersuchungen Cremona's, l. c.

Über eine ein-zweideutige Verwandtschaft zwischen Grundgebilden zweiter Stufe.

Von **Adolf Schwarz**,

phil. stud. in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1886.)

In jeder von zwei Ebenen α, α' sind zwei Strahlenbüschel gegeben, mit den Scheiteln s_1, s_2, respective s_1', s_2'. Die Büschel s_1, s_1' sind ein-eindeutig, also projectiviseh, die Büschel s_2, s_2' ein-zweideutig auf einander bezogen. Die erstere Verwandtschaft ist bestimmt durch drei, die letztere durch fünf Paare einander entsprechender Elemente. In der ein-zweideutigen Verwandtschaft ist s_2 das eindeutige, s_2' das zweideutige Gebilde. Die Strahlenpaare des Büschels s_2', die den einzelnen Strahlen des Büschels s_2 entsprechen, bilden eine quadratische Involution. Die Doppelstrahlen derselben seien M_2', N_2'; die Verzweigungsstrahlen in s_2, denen die Doppelelemente in s_2' entsprechen, sollen mit M_2, N_2 bezeichnet werden. Der den Büscheln s_1, s_2 gemeinschaftliche Strahl sei A_1, B_2, je nachdem man ihn zu dem ersten oder zweiten Büschel zählt, demselben entspricht der Strahl A_1' in s_1' und das Strahlenpaar $(B_2'))_1$, $(B_2')_2$ in s_2'. Dem Strahle $s_1'\, s_2'$, der mit C_1' $(D_2')_1$ bezeichnet werden soll, entsprechen in s_1, s_2 die Strahlen C_1, D_2. Dem $(D_2')_1$ ist in der Involution ein Strahl $(D_2')_2$ zugeordnet.

Die Punkte in α und α' sollen in folgender Weise in ein-zweideutige Beziehung zu einander gesetzt werden.

Ist x ein Punkt in α, so ziehe man $\overline{s_1 x}$, $\overline{s_2 x} \equiv X_1$, X_2, so entspricht dem X_1 in s_1' der Strahl X_1', dem X_2 aber in der Strahleninvolution am Scheitel s_2' das Strahlenpaar $(X_2')_1$, $(X_2')_2$. Bringt man X_1' mit dem Strahlenpaare $(X_2')_1$, $(X_2')_2$ zum Durchschnitt, so erhält man zwei Punkte x_1', x_2', die dem Punkte x als entsprechende zugewiesen werden sollen.

Geht man von einem Punkte y' in α' aus, so ziehe man $\overline{s_1'y'}, \overline{s_2'y'} \equiv \Upsilon_1', (\Upsilon_2')_1$, und bringe die ihnen entsprechenden Strahlen Υ_1, Υ_2 mit einander zum Durchschnitt im Punkte y, so ist er der dem y' entsprechende Punkt in α.

1. In dieser Weise sind die Ebenen α, α' ein-zweideutig auf einander bezogen, und zwar ist α das eindeutige, α' das zweideutige ebene System. Die zwei einem Punkte in α entsprechenden Punkte in α' liegen auf einem Strahle des Büschels s_1' und werden aus demselben durch ein Strahlenpaar der Strahleninvolution am Scheitel s_2' herausgeschnitten.

Weil der Scheitel s_1 den sämmtlichen Strahlen des Büschels s_1 angehört, so entspricht ihm in α' nicht nur ein Punktepaar, sondern das Strahlenpaar $(B_2')_1$, $(B_2')_2$.

Aus einem ähnlichen Grunde entspricht dem Scheitel s_2 der Strahl A_1, und dem Punkte s, in dem sich C_1 und D_2 schneiden, der Strahl $\overline{s_1's_2'}$.

Den sämmtlichen Punkten des Strahles $s_1 s_2$ entspricht ein und dasselbe Punktepaar in α', dasjenige nämlich, in dem $(B_2')_1$, $(B_2')_2$ von A_1' geschnitten wird. Dieses Punktepaar soll m_1', m_2' heissen.

2. In der eindeutigen Ebene gibt es also drei singuläre Punkte, nämlich s_1, s_2, s. Jedem von ihnen entspricht ein Punktsystem der zweideutigen Ebene. Jedem Punkte, der auf einem der beiden Verzweigungsstrahlen M_2, N_2 gelegen ist, entsprechen zwei zusammenfallende Punkte in α', die respective auf den Doppelstrahlen M_2', N_2' der Strahleninvolution s_2' liegen.

Man erkennt sofort, dass dem Punkte s_1' in α' der Strahl D_2, dem Punkte s_2' der doppelt gezählte Strahl C_1 entspricht, C_1 entspricht als Doppelstrahl, weil immer zwei Strahlen in s_2' ein und derselbe Strahl in s_1' entspricht.

Jedem der Punkte m_1', m_2' in α' entspricht der Strahl $\overline{s_1 s_2}$ in α, und den sämmtlichen Punkten von $\overline{s_1' s_2'}$ entspricht ein und derselbe Punkt $(C_1 D_2)$.

3. In der zweideutigen Ebene gibt es vier singuläre Punkte, nämlich s_1', s_2', m_1', m_2'.

Wenn ein Punkt in der Ebene α eine gewisse Curve beschreibt, so kann man die Frage stellen: was für eine Curve beschreibt das entsprechende Punktepaar in α'?

Sei C_n eine allgemeine Curve n-ter Ordnung in α, von der vorerst vorausgesetzt werde, dass sie durch keinen der drei singulären Punkte s_1, s_2, s gehe. Durch diese Curven werden die Büschel s_1, s_2 n—n-deutig auf einander bezogen, dadurch aber werden die Büschel s'_1, s'_2 in n—$2n$-deutige Beziehung zu einander gesetzt. Das Erzeugnis dieser beiden n—$2n$-deutig auf einander bezogenen Strahlenbüschel ist schon die der vorgelegten Curve C_n entsprechende Curve. Dieses Erzeugniss aber ist nach bekannten Sätzen von der Ordnung $n+2n = 3n$, und hat den Scheitel s'_1 des n-deutigen Büschels zum n-fachen, den Scheitel s'_2 des $2n$-deutigen Büschels zum $2n$-fachen Punkte. Die entsprechende Curve in α' hat aber noch zwei weitere n-fache Punkte, denn die C_n schneidet den Strahl $\overline{s_1 s_2}$ in n Punkten, jedem derselben entspricht aber dasselbe Punktepaar m'_1, m'_2, daraus folgt, dass die entsprechende Curve in α' jeden dieser beiden Punkte m'_1, m'_2 zum n-fachen Punkte hat.

Der $2n$-fache Punkt s'_2 der entsprechenden Curve C'_{3n} entsteht vermöge der Verwandtschaft aus den n Schnittpunkten der C_n mit dem Strahle C_1, der n-fache Punkt s_1 dagegen aus den n Schnittpunkten der C_n mit D_2.

Ist x einer von den $2n$ Schnittpunkten der C_n mit den Verzweigungsstrahlen M_2, N_2, so entsprechen ihm zwei zusammenfallende Punkte in α', die auf einem der Doppelstrahlen M'_2, N'_2 vereinigt liegen, der Ort dieser vereinigten Punkte sei x', so geht die C'_{3n} durch x' und es entspricht in der zu Grunde gelegten Verwandtschaft dem Strahle $\overline{s_1 x}$ der Strahl $\overline{s'_1 x'}$. Der letztere schneidet die C'_{3n} ausser in dem n-fachen Punkte s'_1 noch in $2n$ weitern Punkten, man übersieht aber sofort, dass zwei von diesen $2n$ Punkten in dem Punkte x' vereinigt sind, daher ist $\overline{s'_1 x'}$ Tangente der C'_{3n} in x'. Dieses Resultat kann man auch so aussprechen: Die C'_{3n} schneidet die Doppelstrahlen M'_2, N'_2, wenn man von s'_2 absieht, in $2n$ Punkten, die Tangenten der Curve in diesen Punkten werden erhalten, indem man dieselben mit dem Punkte s'_1 verbindet.

Um die Classenzahl der C'_{3n} zu bestimmen, benützen wir die Plücker'schen Formeln, wonach sich die Classe aus der Ordnung und den vielfachen Punkten bestimmt. Die Classenzahl einer Curve n-ter Ordnung ohne vielfache Punkte ist n $(n—1)$, jeder Doppel-

punkt vermindert dieselbe um zwei Einheiten, und ein vielfacher Punkt um ebenso viele Einheiten, als die dem vielfachen Punkte äquivalente Anzahl von Doppelpunkten, ein k-facher Punkt also um $2 \cdot \frac{k(k-1)}{2} = k(k-1)$ Einheiten.

Mit Hilfe der Plücker'schen Formeln ergibt sich als Classenzahl der C'_{3n}:

$$3n(3n-1)-2n(2n-1)-3n(n-1)=2n^2+2n=2n(n+1)$$

Das Geschlecht der C'_{3n} ist:

$$\frac{(3n-1)(3n-2}{2}-\frac{2n(2n-1)}{2}-\frac{3n(n-1)}{2}=\frac{2n^2-4n+2}{2}=$$

$$=n^2-2n+1=(n-1)^2$$

Das Geschlecht der C'_{3n} wird $= 0$ nur für $n = 1$, d. h. nur den Graden in α entsprechen rationale Curven in α'.

Wenn man alles zusammenfasst, so ergibt sich:

4. Einer Curve n-ter Ordnung (in allgemeiner Lage) in α entspricht in α' eine Curve von der Ordnung $3n$, sie hat einen $2n$-fachen Punkt s'_2, und drei auf dem Strahle A'_1 gelegene n-fache Punkte s'_1, m'_1, m'_2. Die entsprechende Curve hat die Classenanzahl $2n(n+1)$ und das Geschlecht $(n-1)^2$.

Wenn die Curve n-ter Ordnung in α einen k-fachen Punkt o hat, so hat in Folge dessen die entsprechende Curve zwei k-fache Punkte, nämlich die zwei dem Punkte o entsprechenden Punkte o'_1, o'_2. Nur, wenn der vielfache Punkt der Curve n-ter Ordnung in α auf dem Strahle $\overline{s_1 s_2}$ liegt, zieht das keine weiteren vielfachen Punkte der entsprechenden Curve nach sich.

Hat man zwei Curven m-ter und n-ter Ordnung in α, C_m, K_n, so entsprechen ihnen in α' zwei Curven $3m$-ter und $3n$-ter Ordnung, C'_{3m}, K'_{3n}. Die letzteren schneiden sich in $3m.3n=9mn$ Punkten, von diesen absorbirt s'_2, der $2m$-facher Punkt der einen, und $2n$-facher Punkt der andern Curve ist, $4m.n$, jeder der drei Punkte s'_1, m'_1, m'_2 absorbirt $m.n$ Schnittpunkte, daher sind $7mn$ Schnittpunkte fest, und $2mn$ Schnittpunkte veränderlich, welche

paarweise den $m.n$ Schnittpunkten der vorgelegten Curven in α entsprechen.

Hat man in α ein Curvenbüschel n-ter Ordnung gegeben, so hat dasselbe n^2 Scheitel, und betrachtet man irgend zwei Curven dieses Büschels, so schneiden sich die entsprechenden Curven in α' in festen $9n^2$ Punkten, $7n^2$ werden von den Punkten s_1', s_2', m_1', m_2' absorbirt, und die restlichen $2n^2$ sind die den n^2 Scheiteln des vorgelegten Curvenbüschels in der Ebene α' entsprechenden Punktepaare. Daraus folgt:

5. Einem Curvenbüschel n-ter Ordnung in α entspricht ein Curvenbüschel $3n$-ter Ordnung in α', die Curven des letzteren Büschels haben s_2' zum $2n$-fachen, s_1', m_1' m_2' zu n-fachen Punkten und gehen durch die den n^2 Scheiteln des vorgelegten Curvenbüschels entsprechenden Punktepaare der Ebene α'.

6. Wenn die Curve C_n in α nicht allgemeine Lage hat, sondern durch einen oder mehrere der singulären Punkte der Ebene α hindurchgeht, so wird die entsprechende Curve $3n$-ter Ordnung der Ebene α' zerfallen. Hat die C_n den Punkt s_1 zum k-fachen, s_2 zum l-fachen, s zum r-fachen Punkte, so wird die entsprechende Curve das dem Punkte s_1 entsprechende Strahlenpaar $(B_2')_1$, $(B_2')_2$, k-mal, den dem Punkte s_2 entsprechenden Strahl A_1' l-mal, und den dem Punkte s entsprechenden Strahl $\overline{s_1' s_2'}$ r-mal als Bestandtheil enthalten. Der Rest der C_{3n}' ist von der Ordnung $3n$-$(2k+l+r)$.

Der erste Bestandtheil der C_{3n}' von der Ordnung $(2k+l+r)$ besitzt s_2' zum $(2k+r)$-fachen; s_1' zum $(l+r)$-fachen, und jeden der Punkte m_1', m_2' zum $(k+l)$-fachen Punkte.

Da die C_{3n}' den Punkt s_2' zum $2n$-fachen, s_1', m_1', m_2' zu n-fachen Punkte hat, so muss der zweite Bestandtheil der C_{3n}' von der Ordnung $3n$-$(2k+l+r)$ den Punkt s_2' zum $2n$-$(2k+r)$-fachen, s_1' zum n-$(l+r)$-fachen, und jeden der beiden Punkte m_1', m_2' zum n-$(k+l)$-fachen Punkte haben.

Nun betrachten wir einige specielle Fälle. Wenn die Curve C_n in α eine Grade G ist, so entspricht in ihr in α' eine rationale Curve dritter Ordnung G_3', die s_2' zum Doppelpunkte hat, und durch s_1', m_1', m_2' einfach hindurchgeht. Bringt man die G_3' zum Durchschnitt mit den Doppelstrahlen M_2', N_2', so erhält man zwei Punkte, welche mit s_1' verbunden, die diesen Punkten zugehörigen

Tangenten liefern. Oder man kann auch sagen, die Schnittpunkte der G_3' mit M_2', N_2' sind zwei Punkte mit gemeinschaftlichem Tangentialpunkt.

Die Punkte der G_3' zerfallen in Punktepaare, wie sie den einzelnen Punkten der G entsprechen, und zwar bilden diese Punktepaare auf G_3' eine centrale Involution mit s_1' als Involutionscentrum. Die Doppelpunkte dieser Involution sind die Berührungspunkte der aus dem Punkte s_1' an die G_3' gehenden Tangenten, die nicht in diesem Punkte selbst berühren, oder, was dasselbe ist, die Schnittpunkte von G_3' mit den Doppelstrahlen M_2', N_2'. Die centrale Punktinvolution auf G_3' ist projectivisch bezogen auf die Punktreihe G, und zwar entsprechen die Doppelpunkte der Involution den Schnittpunkten von G mit den Verzweigungsstrahlen M_2, N_2.

Die G_3' wurde erkannt als Erzeugniss der ein-zweideutigen Strahlenbüschel s_1', s_2'. Die Doppelpunktstangenten derselben sind jene zwei Strahlen des Büschels s_2', die dem Strahle $\overline{s_1' s_2'}$ entsprechen. Je nachdem diese dem gemeinschaftlichen Strahle $\overline{s_1' s_2'}$ entsprechenden zwei Strahlen des Büschels s_2' reell verschieden sind, oder imaginär, oder zusammenfallen, ist der Punkt s_2' ein eigentlicher, oder ein isolirter Doppelpunkt, oder ein Rückkehrpunkt.

Wenn die Strahleninvolution am Scheitel s_2' imaginäre Doppelstrahlen hat, also das zweideutige Gebilde reell ist, so entspricht jedem Strahle von s_2 ein reelles Strahlenpaar in s_2'. Dann werden auch, wenn eine Gerade G in α gegeben ist, die beiden ein-zweideutigen Büschel s_1', s_2', die die G in α' festsetzt, so beschaffen sein, dass jedem Strahle des eindeutigen Büschels s_1' ein reelles Strahlenpaar in s_2' entspricht, daher ist in diesem Falle dem Strahle $\overline{s_1' s_2'}$ ein reelles Strahlenpaar in s_2' zugeordnet, weshalb der Doppelpunkt s_2' der Curve G_3' kein isolirter Doppelpunkt sein kann. Ein Rückkehrpunkt kann der Punkt s_3' für die G_3' nicht sein, weil die zwei dem Strahle $s_1' s_2'$ in dem Büschel s_2' entsprechenden Strahlen, von denen wir wissen, dass sie jedenfalls reell sind, nicht zusammenfallen können, weil sonst die Strahleninvolution am Scheitel s_2' reelle Doppelstrahlen haben müsste, was gegen die Voraussetzung ist.

Wenn daher die Strahleninvolution am Scheitel s_2' imaginäre Doppelstrahlen hat, so entsprechen den Geraden der Ebene α

rationale Curven dritter Ordnung in α' mit eigentlichem Doppelpunkte s_2'. (Weyr, Theorie der mehrdeutigen, geometrischen Elementargebilde, II. Theil, Art. 4.)

Wenn dagegen das zweideutige Büschel zwei reelle Doppelstrahlen hat, oder complex ist, so zerfallen die Strahlen des Büschels s_2 in zwei Partien, die durch die in diesem Falle reellen Verzweigungsstrahlen getrennt werden; den Strahlen der einen Partie entsprechen reelle, den Strahlen der andern Partie dagegen imaginäre Strahlenpaare der Involution am Scheitel s_2'.

Wird wieder eine Gerade G in α betrachtet, so werden durch dieselbe s_1', s_2' in ein-zweideutige Beziehung gesetzt, und zwar ist das zweideutige Büschel s_2' in dieser neuen Verwandtschaft identisch mit der von vorneherein gegebenen Strahleninvolution. Eine leichte Überlegung zeigt, dass in diesem Falle die Strahlen des Büschels s_1' in zwei Gruppen zerfallen: den Strahlen der einen Gruppe entsprechen reelle, den Strahlen der andern Gruppe dagegen imaginäre Strahlenpaare der Involution; die Verzweigungsstrahlen des Büschels s_1', welche diese beiden Gruppen von einander trennen, und denen die Doppelstrahlen der Involution entsprechen, sind leicht anzugeben, sie werden nämlich erhalten, indem man die Verzweigungsstrahlen M_2, N_2 des Büschels s_2 mit G zum Durchschnitte bringt, die Schnittpunkte mit s_1 verbindet, und die diesen beiden Strahlen des Büschels s_1 entsprechenden Strahlen des Büschels s_1' aufsucht. Je nachdem der Strahl $\overline{s_1' s_2'}$ der einen oder andern Partie angehört, d. h. je nachdem ihm ein reelles oder ein imaginäres Strahlenpaar der Involution am Scheitel s_2' zugeordnet ist, ist der Punkt s_2' ein eigentlicher, oder uneigentlicher Doppelpunkt der entsprechenden Curve dritter Ordnung. Der Übergangsfall tritt ein, wenn dem Strahle $\overline{s_1' s_2'}$ ein Doppelstrahl der Strahleninvolution entspricht, dann ist s_2' ein Rückkehrpunkt der entsprechenden Curve dritter Ordnung.

Wenn die Involution am Scheitel s_2' relle Doppelstrahlen hat, so sind also die Geraden der Ebene α in drei Gruppen zu theilen, den Geraden der einen Gruppen entsprechen Curven dritter Ordnung mit einem eigentlichen, den Geraden der andern Gruppe Curven dritter Ordnung mit einem uneigentlichen Doppelpunkte, den Geraden der dritten Gruppe Curven dritter Ordnung mit einem Rückkehrpunkte. Um diese drei Fälle von

einander zu sondern, bringen wir die Verzweigungsstrahlen M_2, N_2 zum Durchschnitt mit dem Strahle C_1, so wird dadurch C_1 in zwei Theile getheilt, durch die Punkte des einen Theiles, er soll mit β_1 bezeichnet werden, gehen solche Strahlen des Büschels s_2, denen reelle Strahlenpaare der Strahleninvolution s_2' entsprechen, durch die Punkte des andern Theiles β_2 aber gehen Strahlen von s_2, denen imaginäre Strahlenpaare der Strahleninvolution zugeordnet sind. Man sieht, dass, wenn G den Strahl C_1 in einem Punkte des Theiles β_1 schneidet, die entsprechende Curve in s_2' einen eigentlichen Doppelpunkt hat, schneidet dagegen G den Strahl C_1 in einem Punkte des Theiles β_2, so ist s_2' ein uneigentlicher Doppelpunkt der G_3'. Geht schliesslich G durch einen der beiden Punkte $(C_1 M_2)$, $(C_1 N_2)$, so ist s_2' ein Rückkehrpunkt der G_3'.

Betrachtet man irgend zwei Punktepaare y_1', y_2', z_1', z_2' in α', von denen jedes einem Punkte (y, resp. z) in α zugeordnet ist, so existirt immer eine Curve dritter Ordnung, welche durch die sieben Punkte s_1', m_1', m_2', y_1', y_2', z_1', z_2' hindurchgeht und s_2' zum Doppelpunkte hat. Denn der Geraden yz in α entspricht in α' eine Curve mit den genannten Eigenschaften.

Dieser Satz ist eine Relation, weil eine Curve dritter Ordnung mit einem Doppelpunkt durch den Doppelpunkt und sechs einfache Punkte schon bestimmt ist.

Einem Strahlenbüschel in α entspricht ein Büschel von rationalen Curven dritter Ordnung in α'. Unter den Curven eines solchen Büschels kommen alle drei Gattungen vor: solche mit eigentlichen Doppelpunkten, mit uneigentlichen Doppelpunkten und mit Rückkehrpunkten. (Vorausgesetzt, dass die Involution reelle Doppelstrahlen hat.) Die Zahl der letzteren Curven, die in einem solchen Büschel vorkommen, ist zwei; sie entsprechen den Strahlen des Strahlenbüschels in α, die den Scheitel dieses Strahlenbüschels mit den Punkten $(C_1 M_2)$, $(C_1 N_2)$ verbinden.

Nur wenn der Scheitel des Strahlenbüschels in α auf C_1 gelegen ist, haben die Curven des entsprechenden Curvenbüschels in α' denselben Charakter, sie haben einen eigentlichen oder uneigentlichen Doppelpunkt, oder einen Rückkehrpunkt, je nachdem der Scheitel des Strahlenbüschels in α dem Theile β_1, oder β_2 des Strahles C_1 angehört, oder mit einem der beiden

Punkte $(C_1 M_2)$, $(C_1 N_2)$ zusammenfällt. Durch zwei Punkte der Ebene α', die nicht einem und demselben Punkte in α entsprechen, lässt sich nur eine Curve dritter Ordnung legen, die das Bild einer Geraden in α ist; es ist jene, die in der Verwandtschaft jener Geraden in α entspricht, welche die beiden den vorgelegten zwei Punkten in der eindeutigen Ebene entsprechenden Punkte verbindet.

Auch der unendlich weiten Geraden G_∞ in α, entspricht in α' eine rationale Curve dritter Ordnung $G'_{3\infty}$. Dieselbe wird von den den Kegelschnitten der Ebene α entsprechenden Curven sechster Ordnung in α' in vier veränderlichen Punkten getroffen: diese sind entweder reell, oder sie sind imaginär, oder sie fallen paarweise zusammen, je nachdem der betrachtete Kegelschnitt in α eine Hyperbel, Ellipse oder Parabel ist. Im letzteren Falle enthält die Verbindungslinie der beiden Punkte, in denen die $G'_{3\infty}$ von der der Parabel entsprechenden Curve sechster Ordnung berührt wird, den Punkt s'_1, weil die zwei Berührungspunkte dem unendlich fernen Punkte der Parabel entsprechen, und die zwei einem Punkte in α entsprechenden Punkte in α' auf einem Strahle des Büschels s'_1 liegen.

Es wurde bisher vorausgesetzt, dass die Verwandtschaft zwischen den Büscheln s_1, s'_1, s_2, s'_2 eine allgemeine ist, jetzt wollen wir eine Voraussetzung über diese Verwandtschaften machen, nämlich die, dass dem gemeinschaftlichen Strahle $\overline{s_1 s_2}$, wenn man ihn dem Büschel s_1 zuweist, der gemeinschaftliche Strahl $s'_1 s'_2$ des Büschels s'_1 zugeordnet ist, dass ferner demselben Strahle $s_1 s_2$, wenn man ihn zum Büschel s_2 rechnet, ein Strahlenpaar der Involution s'_2 entspricht, dem auch der Strahl $\overline{s'_2 s'_1}$ angehört; in diesem Falle entspricht jedem Punkte auf $\overline{s_1 s_2}$ der ganze Strahl $s'_1 s'_2$. Einer Curve n-ter Ordnung in α entspricht eine Curve $3n$-ter Ordnung in α', die aber zerfällt, und zwar in die n-fache Gerade $\overline{s'_1 s'_2}$, und in einen Bestandtheil von der Ordnung $2n$, der den Punkt s'_2 zum n-fachen Punkte hat und durch den Punkt s'_1 nicht mehr hindurchgeht. Das ergibt sich daraus, dass s'_2 $2n$-facher, s'_1 n-facher Punkt der gesammten entsprechenden Curve $3n$-ter Ordnung ist, und dass jeder dieser beiden Punkte schon n-facher Punkt ist für den geradlinigen Bestandtheil n-ter Ordnung.

Wenn man von dem geradlinigen Bestandtheil absieht, so kann man sagen:

7. Wenn dem gemeinschaftlichen Strahle $\overline{s_1 s_2}$ in α der gemeinschaftliche Strahl $\overline{s_1' s_2'}$, sowohl im Büschel s_1', als auch im Büschel s_2', zugeordnet ist, so entspricht einer Curve n-ter Ordnung in α eine Curve $2n$-ter Ordnung in α', die den Punkt s_2' zum n-fachen Punkte hat und durch den Punkt s_1' im Allgemeinen nicht hindurchgeht.

In dieser Weise entspricht einer Geraden in α ein Kegelschnitt in α', der durch s_2' hindurchgeht, und s_1' nicht enthält. Derselbe ergibt sich als Erzeugniss zweier ein-zweideutiger Strahlenbüschel s_1', s_2' in reducirter Lage. (Weyr, Theorie der mehrdeutigen geometrischen Elementargebilde, I. Theil, Art. 13.)

Wenn die Curve n-ter Ordnung in α durch einen der Punkte s_1, s_2 hindurchgeht (der Punkt s existirt in diesem Falle nicht), so degenerirt die entsprechende Curve von der $2n$-ten Ordnung.

Bis jetzt wurde untersucht, was einer Curve in α in der Ebene α' entspricht, jetzt soll die umgekehrte Aufgabe behandelt werden: „In α' ist eine Curve n-ter Ordnung gegeben, man suche die ihr entsprechende Curve in α."

Wir setzen zunächst voraus, dass die vorgelegte Curve in α' durch keinen der vier singulären Punkte dieser Ebene hindurchgehe.

Die vorgelegte Curve n-ter Ordnung setzt die beiden Büschel s_1', s_2' in n-n-deutige Beziehung, dadurch aber werden die Büschel s_1, s_2 in α in $2n$-n-deutige Beziehung gesetzt, indem jedem Strahle des Büschels s_1 n Strahlen in s_2, und jedem Strahle in s_2 $2n$ Strahlen in s_1 zugeordnet sind. Das Erzeugniss dieser beiden Büschel, das ist die entsprechende Curve in α, ist von der Ordnung $2n+n=3n$, und hat den Scheitel s_1 des $2n$ deutigen Büschels zum $2n$-fachen, den Scheitel s_2 des n-deutigen Büschels zum n-fachen Punkte. Die entsprechende Curve in α hat aber noch einen weitern n-fachen Punkt, nämlich $(C_1 D_2)$, derselbe entspricht den n Schnittpunkten der vorgelegten Curve n-ter Ordnung mit der Geraden $\overline{s_1' s_2'}$.

Der $2n$-fache Punkt s_1 entspricht den $2n$ Schnittpunkten der vorgelegten Curve n-ter Ordnung mit $(B_2')_1$, $(B_2')_2$. Der n-fache Punkt s_2 dagegen entsteht aus den n-Schnittpunkten der vorgelegten Curve mit A_1'.

8. Einer Curve n-ter Ordnung in α' entspricht eine Curve $3n$-ter Ordnung in α, die s_1 zum $2n$-fachen, s_2 und $(C_1 D_2)$ zu n-fachen Punkten hat.

Geht die Curve n-ter Ordnung in α' durch zwei Punkte hindurch, die einem und demselben Punkte in α zugeordnet sind, so wird die entsprechende Curve $3n$-ter Ordnung den letztern zum Doppelpunkte haben.

Geht die Curve n-ter Ordnung durch die zwei Punkte x_1', x_2', die einem und demselben Punkte x in α entsprechen, und zwar durch x_1' λ-mal, durch x_2' u-mal, so wird die entsprechende Curve den Punkt x zum $(\lambda+u)$-fachen Punkte haben.

Hat die Curve in α' einen k-fachen Punkt, so wird die entsprechende Curve in α an der entsprechenden Stelle ebenfalls einen k-fachen Punkt haben.

Nur wenn der k-fache Punkt auf dem Strahle $s_1's_2'$ gelegen ist, zieht derselbe für die entsprechende Curve in α nichts nach sich.

Betrachtet man in α' zwei Curven m-ter und n-ter Ordnung, C_m, K_n, so entsprechen denselben in α zwei Curven $3m$-ter und $3n$-ter Ordnung, C_{3m}', K_{3n}'; die letzteren schneiden sich in $9mn$ Punkten, von denen $6mn$ fest sind, $4mn$ Schnittpunkte nämlich werden absorbirt von s_1, der $2m$-facher Punkt von C_{3m}' und $2n$-facher Punkt von K_{3n}' ist, und je mn von den beiden Punkten s_2, $(C_1 D_2)$, die m-fache Punkte von C_{3m}' und n-fache Punkte von K_{3n}' sind. Die $3mn$ übrigen veränderlichen Schnittpunkte zerfallen in zwei Gruppen, die erste Gruppe wird gebildet von den mn Punkten, die den Schnittpunkten der beiden vorgelegten Curven C_m, K_n entsprechen, die zweite aus $2mn$-Punkten bestehende Gruppe aber entsteht in der Weise, dass jede von den beiden vorgelegten Curven C_m, K_n $2mn$ solche Punkte enthält, dass die andere nicht durch dieselben, wohl aber durch $2mn$ andere Punkte hindurchgeht, die den ersteren in der Ebene α'

entsprechen. Dabei sollen zwei Punkte in α' dann als einander entsprechend betrachtet werden, wenn sie einem und demselben Punkte in der Ebene α entsprechen. Es versteht sich von selbst, dass jede der Curven C'_{3m}, K'_{3n} durch die sämmtlichen $2mn$ Punkte in α hindurchgeht, die den genannten $2mn$ Paaren der Ebene α' entsprechen.

Um die aufgestellte Behauptung zu beweisen, setzen wir die beiden Büschel s'_1, s'_2 mit Hilfe der Curve C_m in folgender Weise in m-m-deutige Beziehung: Man bringt einen Strahl des Büschels s'_1 zum Durchschnitt mit der Curve C_m, so erhält man m-Schnittpunkte, die mit s'_2 verbunden, m Strahlen liefern, zu denen die involutorisch entsprechenden Strahlen des Büschels s'_2 gesucht werden, so sollen das schon jene m Strahlen sein, die dem Strahle des Büschels s'_1, von dem man ausging, zugeordnet sind. Zu einem Strahle des Büschels s'_2 aber findet man die entsprechende m-elementige Gruppe des Büschels s'_1, indem man den demselben involutorisch entsprechenden Strahl mit C_m zum Durchschnitte bringt und die Schnittpunkte mit s'_1 verbindet. Das Erzeugniss dieser zwei m-m-deutigen Büschel ist eine Curve von der Ordnung $m+m=2m$. Aus der Erzeugung dieser Curve folgt, dass sie der Ort der sämmtlichen den Punkten der Curve C_m in der Ebene α' entsprechenden Punkte ist. Diese Curve $2m$-ter Ordnung aber schneidet die Curve K_n in $2mn$ Punkten, womit der früher ausgesprochene Satz bewiesen erscheint. Daher:

9. Wenn zwei Curven m-ter und n-ter Ordnung in α' vorgelegt sind, so gibt es auf einer jeden derselben $2mn$-Punkte von der Art, dass die andere Curve durch die ihnen in der Ebene α' entsprechenden Punkte hindurchgeht.

Wird eine Curve C_n in α' betrachtet, die durch einige der vier singulären Punkte dieser Ebene hindurchgeht, so wird die entsprechende Curve $3n$-ter Ordnung C'_{3n} in α zerfallen, und zwar wird, wenn die C_n die Punkte s'_1, s'_2, m'_1, m'_2 respective zu $\varkappa$, λ, μ, ν-fachen Punkten hat, die entsprechende Curve C'_{3n} den Strahl D_2 $\varkappa$-mal, C_1 2λ-mal, $\overline{s_1 s_2}$ $(\mu+\nu)$-mal als Bestandtheil enthalten. Der andere Bestandtheil ist daher von der Ordnung: $3n - (\varkappa+2\lambda+\mu+\nu)$.

Den Geraden in α' entsprechen Curven dritter Ordnung in α, die s_1 zum Doppelpunkte haben, und durch s_2, und $(C_1\ D_2)$ einfach hindurchgehen. Der Charakter des Doppelpunktes der entsprechenden Curven dritter Ordnung in α hängt lediglich ab von der ein-zweideutigen Verwandtschaft zwischen den Büscheln s_2, s_2'.

Wenn zunächst die Strahleninvolution am Scheitel s_2' imaginäre Doppelstrahlen hat, so entspricht jedem Strahle des Büschels s_2 ein reelles Strahlenpaar dieser Involution s_2'. Eine einfache Überlegung lehrt, dass in diesem Falle auch in der einzweideutigen Verwandtschaft, welche durch die in α' vorgelegte Gerade zwischen den Büscheln s_1, s_2 festgesetzt wird, jedem Strahle des Büschels s_2 ein reelles Strahlenpaar der Involution s_1 entspricht, d. h., dass die Doppelstrahlen dieser letzteren Involution ebenfalls imaginär sind. Daher ist auch das dem Strahle $\overline{s_2 s_1}$ in der Involution s_1 entsprechende Strahlenpaar reell, und weil die Doppelstrahlen dieser Involution imaginär sind, aus zwei nicht zusammenfallenden Strahlen bestehend. Die zwei in der Involution s_1 dem Strahle $\overline{s_2 s_1}$ entsprechenden Strahlen sind aber die Doppelpunktstangenten der bewussten Curve dritter Ordnung. Daher:

10. Wenn die Involution am Scheitel s_2' imaginäre Doppelstrahlen hat, so entsprechen den Geraden der Ebene α' Curven dritter Ordnung in α mit eigentlichem Doppelpunkte.

Hat dagegen die Involution s_2' zwei reelle Doppelstrahlen M_2', N_2', so sind auch die Verzweigungsstrahlen M_2, N_2 des Büschels s_2 reell. Die Strahlen des letzten Büschels zerfallen in zwei Partien, die durch die Verzweigungsstrahlen von einander getrennt werden. Den Strahlen der einen Partie entsprechen reelle Strahlenpaare, sowohl in der vorgelegten Involution s_2', als auch in der durch die Gerade in α' erzeugten Involution s_1, den Strahlen der andern Partie dagegen imaginäre Strahlenpaare beider Involutionen, den Verzweigungsstrahlen M_2, N_2 aber entsprechen die reellen Doppelstrahlen in diesen beiden Involutionen. (Die reellen Doppelstrahlen der Involution s_1 erhält man, indem man die Strahlen M_2', N_2' mit der vorgelegten Geraden in α' zum Durchschnitte bringt, diese Schnittpunkte mit s_1' ver-

verbindet, und die diesen Strahlen des Büschels s_1' projectivisch entsprechenden Strahlen des Büschels s_1 aufsucht.)

Je nachdem also dem Strahle $\overline{s_2 s_1}$ in der vorgelegten Involution s_2' (also nach Früherem auch in der erzeugten s_1), zwei reelle verschiedene, oder zwei imaginäre, oder zwei zusammenfallende Strahlen entsprechen, ist der Doppelpunkt s_1 der Curve dritter Ordnung in α ein eigentlicher, oder ein uneigentlicher, oder ein Rückkehrpunkt. Daher:

11. Wenn die vorgelegte Involution am Scheitel s_2' zwei reelle Doppelstrahlen hat, so entsprechen den Geraden der Ebene α' in der Ebene α Curven dritter Ordnung mit einem eigentlichen, oder einem uneigentlichen Doppelpunkte, oder einem Rückkehrpunkte, je nachdem dem Strahle $\overline{s_2 s_1}$ zwei reelle nicht zusammenfallende, oder zwei imaginäre, oder zwei reelle zusammenfallende Strahlen entsprechen.

Der folgende Satz gilt allgemein, welche Natur auch die Involution am Scheitel s_2' habe.

12. Den Geraden der Ebene α' entsprechen in α rationale Curven dritter Ordnung, die in Bezug auf den Doppelpunkt denselben Charakter haben.

Betrachten wir wieder den speciellen Fall, dass die Verwandtschaft zwischen den beiden Büschelpaaren s_1, s_1', s_2, s_2' so beschaffen ist, dass dem gemeinschaftlichen Strahle $\overline{s_1' s_2'}$ der gemeinschaftliche Strahl $\overline{s_1 s_2}$ zweimal entspricht, sowohl im Büschel s_1, als auch im Büschel s_2, so entspricht in diesem Falle einer Curve n-ter Ordnung in α' eine degenerirende Curve $3n$-ter Ordnung in α; denn in diesem Falle entspricht jedem Punkte des Strahles $\overline{s_1' s_2'}$ der ganze Strahl $\overline{s_1 s_2}$. Die Curve n-ter Ordnung in α' schneidet $s_1' s_2'$ in n Punkten, daher wird die entsprechende Curve in α die n-fache Grade $\overline{s_1 s_2}$ als Bestandtheil enthalten. Der zweite Bestandtheil ist eine Curve $2n$-ter Ordnung, die s_1 zum n-fachen Punkte hat, und durch s_2 nicht mehr hindurchgeht. Sieht man von dem geradlinigen Bestandtheile ab, so kann man sagen:

13. Wenn die betrachtete Verwandschaft so beschaffen ist, dass dem gemeinschaftlichen Strahle $\overline{s_1' s_2'}$ der Strahl $\overline{s_1 s_2}$ doppelt entspricht, so entsprechen den Curven n-ter Ordnung in α' Curven

$2n$-ter Ordnung in α, die s_1 zum n-fachen Punkte haben, und durch s_2 nicht mehr hindurchgehen.

Im allgemeinen Falle entsprach einer Curve n-ter Ordnung C_n in α' eine Curve $3n$-ter Ordnung C'_{3n} in α, dieser wieder entspricht eine Curve $3.3n=9n$-ter Ordnung in α'. Von dieser Curve $9n$-ter Ordnung ist die vorgelegte C_n ein Bestandtheil. Ein weiterer, und zwar geradliniger Bestandtheil $6n$-ter Ordnung kann ohne Weiteres angegeben werden. Die C'_{3n} hat den Punkt s_1 zum $2n$-fachen Punkte, daher enthält die entsprechende Curve $9n$-ter Ordnung das dem Punkte s_1 zugeordnete Strahlenpaar $(B'_2)_1$, $(B'_2)_2$ $2n$-mal als Bestandtheil, ferner hat die C'_{3n} die beiden Punkte s_2 und $(C_1 D_2)$ zu n-fachen Punkten, daher wird die entsprechende Curve in α' die diesen beiden Punkten entsprechenden Strahlen A'_1, $s'_1 s'_2$ n-mal enthalten. Den restlichen Bestandtheil $2n$-ter Ordnung aber erhält man, indem man die Verwandtschaft betrachtet, die in der Ebene α' entsteht, und zu der vorgelegten Curve C_n nach dieser Verwandtschaft die zugeordnete Curve aufsucht, diese ist, wie gezeigt werden wird, von der $2n$-ten Ordnung.

Zwei Punkte der Ebene α' werden als entsprechende betrachtet, wenn sie einem und demselben Punkte der Ebene α zugeordnet sind. Zwei einander entsprechende Punkte x'_1, x'_2 in α' liegen auf einem und demselben Strahle des Strahlenbüschels s'_1 und werden aus demselben herausgeschnitten durch ein Strahlenpaar der Strahleninvolution am Scheitel s'_2. Daraus folgt:

14. Die Verwandtschaft in der Ebene α' ist eine quadratische.

Zwei einander zugeordnete Elemente in α' entsprechen sich vertauschungsfähig.

Die Punkte der Doppelstrahlen M'_2, N'_2 entsprechen sich selbst.

Dem Punkte s'_1 entspricht der dem Strahle $\overline{s'_2 s'_1}$ involutorisch entsprechende Strahl $(D'_2)_2$.

Den sämmtlichen Punkten des Strahles $\overline{s'_1 s'_2}$ entspricht der Punkt s'_2.

Mittelst einer Betrachtung, die identisch ist mit jener, die zu dem Satze 9 führte, erhellt, dass einer Curve n-ter Ordnung C'_n in α' eine Curve $2n$-ter Ordnung entspricht, die s'_1, s'_2 zu n-fachen Punkten hat. Der n-fache Punkt s'_1 entsteht aus den n-Schnitt-

punkten der C'_n mit $(D'_2)_2$. Der n-fache Punkt s'_2 entsteht dagegen aus den n-Schnittpunkten der C'_n mit $\overline{s'_1 s'_2}$.

Die Curve C'_n und die ihr entsprechende schneiden die Doppelstrahlen M'_2, N'_2 in denselben Punkten.

Die Tangenten im n-fachen Punkte s'_2 der entsprechenden Curve sind die dem Strahle $\overline{s'_1 s'_2}$ entsprechenden n Strahlen des Büschels s'_2 in der n—n-deutigen Verwandtschaft, deren Erzeugniss die Curve $2n$-ter Ordnung ist. Nachdem aber die n dem Strahle $s'_1 s'_2$ entsprechenden Strahlen des Büschels s'_2 in einen einzigen Strahl $(D'_2)_2$ zusammenfallen, so fallen die n-Tangenten des Punktes s'_2 zusammen.

Um die Tangenten im n-fachen Punkte s'_1 zu erhalten, sind die n dem Strahle $\overline{s'_2 s'_1}$ im Büschel s'_1 entsprechenden Strahlen aufzusuchen; man erhält sie, indem man den Strahl $(D'_2)_2$ mit der C'_n zum Durchschnitte bringt, und die Schnittpunkte mit s'_1 verbindet.

15. In der quadratischen Verwandtschaft in α' entsprechen den Curven n-ter Ordnung Curven $2n$-ter Ordnung, welche die Scheitel s'_1, s'_2 zu n-fachen Punkten haben; die Tangenten im n-fachen Punkte s'_2 fallen in dem Strahle $(D'_2)_2$ zusammen.

Betrachtet man zwei Curven m-ter und n-ter Ordnung C'_m, K'_n in α', so entsprechen denselben in der vorliegenden Verwandtschaft zwei Curven $2m$-ter und $2n$-ter Ordnung, C'_{2m} und K'_{2n}. Von den $4\,mn$-Schnittpunkten der letzteren sind $3mn$ fest, indem s'_1 mn, s'_2 $2mn$ absorbirt.

Die veränderlichen mn-Schnittpunkte aber entsprechen den mn-Schnittpunkten der beiden vorgelegten Curven C'_m, K'_n.

Wenn die Curve C'_n durch den Punkt s'_1 hindurchgeht, so degenerirt die entsprechende C'_{2n}, und zwar zerfällt, wenn s'_1 ein k-facher Punkt der C'_n ist, C'_{2n} in in die k-mal gezählte Gerade $(D'_2)_2$ und in einen Bestandtheil $(2n—k)$-ter Ordnung, der den Punkt s'_1 zum n-fachen, s'_2 aber zum $(n—k)$-fachen Punkte hat.

Wenn die Träger α, α' der beiden ein-zweideutigen ebenen Systeme zusammenfallen, diese also conlocal sind, so kann man nach der Anzahl der sich selbst entsprechenden Elemente in dieser ein-zweideutigen Verwandtschaft fragen.

Die projectivisch auf einander bezogenen Büschel $s_1 s'_1$ erzeugen einen Kegelschnitt C_2, die ein-zweideutig auf einander

bezogenen Büschel s_2, s_2' aber eine rationale Curve dritter Ordnung K_3. Diese beiden Curven schneiden sich in sechs Punkten, und jeder derselben ist ein sich selbst entsprechender Punkt. Denn ist a einer von den sechs Schnittpunkten, so kann man nachweisen, dass er mit einem der beiden ihm entsprechenden Punkte zusammenfällt. Um die zwei dem Punkte a entsprechenden Punkte a_1', a_2' zu erhalten, ziehe man $\overline{s_1 a} \equiv X_1$ und $s_2 a \equiv X_2$ und bringe den dem X_1 entsprechenden Strahl X_1' des Büschels s_1' zum Durchschnitt mit dem Strahlenpaare des Büschels s_2', das dem Strahle X_2 entspricht. X_1' aber ist, wie aus der Erzeugung des Kegelschnittes C_2 folgt, identisch mit $\overline{s_1' a}$. Um das dem Strahle X_2 entsprechende Strahlenpaar zu erhalten, hat man den Strahl X_2 mit der Curve K_3 zum Durchschnitte zu bringen, und die zwei Schnittpunkte, die ausser s_2 auftreten, mit dem Scheitel s_2' zu verbinden. Einer dieser zwei Schnittpunkte aber ist der Punkt a, wesshalb der eine der beiden dem X_2 entsprechenden Strahlen der Strahl $\overline{s_2' a}$ ist. Der Punkt $(s_1' a, s_2' a) \equiv a$ ist daher einer von den beiden dem a entsprechenden Punkte, also ist a ein sich selbst entsprechender Punkt.

16. In zwei conlocalen ein-zweideutigen ebenen Systemen gibt es sechs sich selbst entsprechende Punkte.

Eine ein-zweideutige Verwandtschaft zweier ebener Systeme, wie sie eben behandelt wurde, tritt auf bei den Regelflächen dritter Ordnung.

Sei D die Doppellinie, L die einfache Leitlinie und O irgend eine Erzeugende der Regelfläche dritter Ordnung F_3, so sollen die Schnittpunkte von O mit D und L mit d und l bezeichnet werden.

Mit Hilfe der F_3 können nun zwei ebene Systeme α, α' in eine ein-zweideutige Beziehung zu einander gesetzt werden. Irgend ein Strahl des Bündels l schneidet die Ebene α in einem Punkte x, und die F_3, wenn von l abgesehen wird, in zwei Punkten.

Werden dieselben mit d verbunden und diese Verbindungslinien mit α' zum Durchschnitte gebracht, so ergeben sich zwei Punkte x_1', x_2', die dem Punkte x in α als entsprechende in α' zugewiesen werden. Einem Punkte y' in α' entspricht in dieser Weise ein und nur ein Punkt y in α. Denn $\overline{y'd}$ schneidet die F_3

ausser in dem Doppelpunkte d nur noch in einem Punkte, wird dieser mit l verbunden, und die Verbindungslinie mit α zum Durchschnitte gebracht, so ergibt sich der Punkt y.

Die Verwandtschaft, in welche die beiden ebenen Systeme α, α' durch die F_3 in dieser Weise gesetzt werden, ist also eine ein-zweideutige. Jetzt ist noch nachzuweisen, dass sie den Charakter der bisher behandelten ein-zweideutigen Verwandtschaft besitzt.

Ich bezeichne die Schnittpunkte von O mit α, α' mit s_1, respective s_1', den Schnittpunkt von L mit α mit s_2, den Schnittpunkt von D mit α' mit s_2'.

Wenn der Punkt x in α einen Strahl X_1 des Büschels s_1 beschreibt, so beschreibt das entsprechende Punktepaar x_1', x_2' einen Strahl X_1' des Büschels s_1'. Er wird erhalten, indem man die Ebene (OX_1) mit α' zum Durchschnitte bringt. Denn die Ebene (OX_1) schneidet F_3 in einer Curve, die auch die Schnittpunkte von $\overline{xl}$ mit F_3 enthält, weil $\overline{xl}$ in der genannten Ebene enthalten ist.

Wenn der Punkt x in α einen Strahl X_2 des Büschels s_2 durchlauft, so construire man die Ebene $(X_2 l) \equiv (X_2 L)$ und bringe dieselbe zum Durchschnitte mit F_3. Der Durchschnitt ist ein Geradenpaar, das sich in dem Punkte der Doppelgeraden schneidet, in dem dieselbe von der Ebene $(X_2 L)$ geschnitten wird. Projicirt man diese beiden Schnittgraden aus dem Punkte d, oder, was dasselbe ist, aus der Doppelgeraden D, und bringt die so erhaltenen Ebenen zum Durchschnitt mit α', so erhält man ein Strahlenpaar des Büschels s_2', welches von dem dem Punkte x zugeordneten Punktepaare x_1', x_2' durchlaufen wird. Wenn daher der Punkt x in α einen Strahl des Büschels s_2 durchlauft, so beschreibt das entsprechende Punktepaar in α' ein Strahlenpaar des Büschels s_2'.

Wenn dagegen ein Punkt y' in α' einen Strahl Υ_1' des Büschels s_1' durchläuft, so beschreibt der entsprechende Punkt y in α einen Strahl Υ_1 des Büschels s_1. Um ihn zu erhalten, construire man die Fbene $(d\Upsilon_1') \equiv (O\Upsilon_1')$ und bringe diese Ebene zum Durchschnitte mit α.

Auf ähnliche Weise überzeugt man sich, dass, wenn ein Punkt in α' einen Strahl des Büschels s_2' beschreibt, der entsprechende Punkt in α einen Strahl des Büschels s_2 durchläuft.

Man erkennt so, dass durch die Regelfläche F_3 in dem angegebenen Sinne die Büschel s_1, s_1' ein-eindeutig, s_2, s_2' aber ein-zweideutig auf einander bezogen werden.

Was das zweideutige Büschel s_2' anbelangt, so stellt es eine Involution dar und steht in einfacher Beziehung zu der Regelfläche. Ein Strahlenpaar dieses zweideutigen Büschels wird erhalten, indem man durch einen Punkt der Doppellinie D die beiden Erzeugenden der Regelfläche hindurchlegt, aus D durch Ebenen projicirt und diese Ebenen mit α' zum Durchschnitte bringt.

Nachdem aber die durch die einzelnen Punkte von D gehenden Erzeugendenpaare der Regelfläche mit D eine Involution bestimmen, so folgt daraus, dass die Strahleninvolution am Scheitel s_2' der Durchschnitt jener Ebeneninvolution mit α' ist, welche die Regelfläche an der Doppellinie D festsetzt. Die Doppelebenen dieser Ebeneninvolution schneiden die Ebene α' in den Doppelstrahlen der Strahleninvolution am Scheitel s_2'.

Durch die beiden Strahlenbüschelpaare s_1, s_1'; s_2, s_2' werden die beiden ebenen Systeme α, α' in ein-zweideutige Beziehung zu einander gesetzt, und eine einfache Überlegung zeigt, dass diese ein-zweideutige Verwandtschaft identisch ist mit jener, die wir durch die Regelfläche zuerst festgesetzt hatten.

Damit ist gezeigt, dass die ein-zweideutige Verwandtschaft, welche die Regelfläche F_3 in dem angegebenen Sinne festsetzt, den Charakter der im ersten Abschnitte behandelten Verwandtschaft hat.

Betrachtet man irgend einen Punkt x in α, so entspricht ihm ein Punktepaar x_1', x_2' in α', dabei muss in Folge der Entstehung der Verwandtschaft der Strahl $\overline{xl}$ in der Ebene $\overline{(x_1'd, x_2'd}$ liegen, und ferner sind die beiden Punkte $\overline{(xl, x_1'd)}$, $\overline{(xl, x_2'd)}$ Punkte der Regelfläche.

In dieser Weise kann man aus einem Punkte x der Ebene α und dem ihm entsprechenden Punktepaare x_1', x_2' in α' ein Punktepaar der Regelfläche ableiten.

Aus der Art und Weise, wie man zwei einander entsprechende Strahlen der Büschel s_1, s_1' ableitet, folgt, dass zwei

solche Strahlen in einer und derselben Ebene liegen, oder die Schnittgrade $(\alpha\alpha')$ in einem und demselben Punkte schneiden. Daher sind die beiden Büschel s_1, s_1' perspectivisch mit $(\alpha\alpha')$ als Perspectivitätsachse.

Der dem Strahle $\overline{s_1 s_2}$ entsprechende des Büschels s_1' wird erhalten, indem man s_1' mit dem Punkte $(\alpha' L)$ verbindet.

Um das dem Strahle $\overline{s_2 s_1}$ des Büschels s_2 entsprechende Strahlenpaar der Involution s_2' aufzusuchen, hat man die Ebene $(s_2 s_1, l) \equiv (\overline{s_2 s_1}, L) \equiv (OL)$ zu construiren, dieselbe enthält zwei Erzeugende der Fläche, die Erzeugende O und noch die zweite durch den Punkt d gehende Erzeugende O'. Die Schnittgeraden von α' mit den beiden Ebenen (OD), $(O'D)$ stellen das gesuchte Strahlenpaar vor, von denselben ist aber der Strahl $[(OD)\alpha']$ identisch mit dem Strahle $\overline{s_2' s_1'}$.

Daher entspricht dem gemeinschaftlichen Strahle ein Strahlenpaar, dem der Strahl $s_2' s_1'$ angehört.

Betrachtet man den Strahl des Büschels s_1, der durch den Punkt (αD) hindurchgeht, und sucht man den ihm entsprechenden, so hat man denselben aus l zu projiciren, man erhält dadurch die Ebene (OD), diese aber schneidet die Ebene α' in dem Strahle $\overline{s_1' s_2'}$. Daraus folgt, dass dem Strahle $[s_1, (\alpha D)]$ des Büschels s_1 der Strahl $\overline{s_1' s_2'}$ entspricht.

Fasst man alles zusammen, so ergibt sich:

17. Die beiden ein-zweideutigen ebenen Systeme, die mittelst einer Regelfläche dritter Ordnung entstehen, sind in der besonderen Lage, dass die beiden ein-eindeutig auf einander bezogenen Strahlenbüschel s_1, s_1' perspectivisch sind, und dass dem Strahle $\overline{s_2 s_1}$ einmal der Strahl $\overline{s_2' s_1'}$ entspricht.

Wir haben bisher zwei ebene Punktsysteme ein-zweideutig auf einander bezogen, doch kann man ebenso zwei ebene Strahlensysteme ein-zweideutig auf einander beziehen.

In der Ebene α sind in diesem Falle zwei gerade Punktreihen S_1, S_2, in der Ebene α' ebenfalls zwei gerade Punktreihen S_1', S_2' gegeben. Die Punktreichen S_1, S_1' sind ein eindeutig, oder projectivisch, S_2 und S_2' aber ein-zweideutig auf einander bezogen.

Die Betrachtungen sind analog den früheren. Einer Curve n-ter Classe in α (dieselbe in allgemeiner Lage vorausgesetzt) entspricht eine Curve $3n$-ter Classe in α' mit einer $2n$-fachen

und drei n-fachen Tangenten, welche letzteren durch einen und denselben Punkt hindurchgehen. Insbesondere entspricht einer Curve erster Classe, also einem Strahlenbüschel in α eine Curve dritter Classe mit einer Doppeltangente S_2' in α'.

Wenn die Verwandtschaft keine allgemeine ist, indem dem gemeinschaftlichen Punkte $(S_1 S_2)$ zweimal der gemeinschaftliche Punkt $(S_1' S_2')$ zugeordnet ist, so degenerirt die einer Curve n-ter Classe in α entsprechende Curve $3n$-ter Classe in α' in eine Curve $2n$-ter Classe und in das n-mal gezählte Strahlenbüschel $(S_1' S_2')$. Sieht man von dem letzteren ab, so kann man sagen, dass in diesem Falle einer Curve n-ter Classe in α eine Curve $2n$-ter Classe in α' entspricht.

Mit Hilfe des räumlichen Reciprocitätsgesetzes ist man im Stande, die analogen Resultate für zwei ein-zweideutige räumliche Bündel anzugeben. In zwei räumlichen Bündeln kann man entweder die Ebenen, oder die Strahlen ein-zweideutig auf einander beziehen. Die erstere Verwandtschaft wird dadurch hergestellt, dass man in den Bündeln mit den Scheiteln s, s' zwei Paare von Strahlenbüscheln betrachtet, in den Ebenen σ_1, σ_2, respective σ_1', σ_2'. Die Strahlenbüschel σ_1, σ_1' sind projectivisch, σ_2, σ_2' aber ein-zweideutig auf einander bezogen.

Einer Kegelfläche n-ter Classe in s entspricht eine Kegelfläche $3n$-ter-Classe in s', welche eine $2n$-fache Tangentialebene σ_2' und drei n-fache Tangentialebenen hat, die durch einen und denselben Strahl hindurchgehen. Insbesondere entspricht einem Ebenenbüschel in s eine Kegelfläche dritter Classe in s', die eine Doppeltangentialebene hat und in Folge dessen von der vierten Ordnung ist.

Will man die Strahlen zweier räumlicher Bündel s, s' ein-zweideutig auf einander beziehen, so nehme man zwei Ebenenbüschel mit den Achsen S_1, S_2 in s, und zwei Ebenenbüschel mit den Achsen S_1', S_2' in s', beziehe die Ebenenbüschel S_1, S_1' projectivisch, S_2, S_2' ein-zweideutig auf einander. Einer Kegelfläche n-ter Ordnung des Bündels s entspricht eine Kegelfläche $3n$-ter Ordnung des Bündels s', welche eine $2n$-fache Kante S_2', und drei n-fache Kanten hat, die in einer und derselben Ebene liegen. Insbesondere entspricht einem Strahlenbüschel des Bündels s eine Kegelfläche dritter Ordnung mit einer Doppelkante, die also von der vierten Classe ist.

Im Allgemeinen wird ein Strahl des Bündels s von den beiden ihm im Bündel s' entsprechenden Strahlen nicht geschnitten. Man kann nun die Frage aufwerfen nach dem Orte der Punkte, die in zwei ein-zweideutigen Strahlenbündeln als Schnittpunkte entsprechender Strahlen auftreten. Wenn ω irgend eine Ebene ist, so kann man mit Hilfe des Satzes 16 leicht untersuchen, wie viele Punkte des fraglichen Ortes in dieser Ebene liegen. Die vier Ebenenbüschel mit den Achsen S_1, S_2; S_1', S_2' schneiden sie in vier Strahlenbüscheln, deren Scheitel der Reihe nach s_1, s_2, s_1', s_2' seien. Die ein-zweideutigen Bündel s, s' setzen die Punkte der Ebene ω in eine ein-zweideutige Beziehung. Um zu einem Punkte x der Ebene ω das entsprechende Punktepaar x_1', x_2' aufzusuchen, ziehe man $\overline{sx}$, suche, das diesem Strahle entsprechende Strahlenpaar des Bündels s' auf und bringe dieses Strahlenpaar zum Durchschnitt mit ω. Diese ein-zweideutige Verwandtschaft ist aber auch durch die Strahlenbüschelpaare s_1, s_2, s_1', s_2' festgelegt, wobei durch die beiden vorgelegten Ebenenbüschelpaare s_1, s_1' ein-eindeutig, s_2, s_2' ein-zweideutig auf einander bezogen sind. Nach Satz 16 gibt es aber in zwei conlocalen ein-zweideutigen ebenen Systemen sechs Punkte, die sich selbst entsprechen. Nachdem jeder derselben Schnittpunkt zweier einander entsprechender Strahlen dieser beiden Bündel s, s' ist und andere solche Schnittpunkte in ω nicht auftreten können, so folgt, dass die Ebene ω sechs Punkte des gesuchten Ortes enthält. Daher ist der letztere eine Raumcurve sechster Ordnung.

Dem gemeinschaftlichen Strahle $\overline{ss'}$ der beiden Bündel entspricht, wenn man ihn als Strahl des Bündels s betrachtet, ein bestimmtes Strahlenpaar des Bündels s', daher wird der Strahl $\overline{ss'}$ von jedem der beiden ihm im Bündel s' entsprechenden Strahlen geschnitten, und zwar im Punkte s', daher ist s' Doppelpunkt der erhaltenen Raumcurve sechster Ordnung. Die Raumcurve sechster Ordnung hat aber noch einen zweiten Doppelpunkt, der auf dem Strahle S_2' gelegen ist. Dem Strahle S_2' nämlich entspricht im Bündel s das doppelt gezählte Strahlenbüschel in jener Ebene, die im Ebenenbüschel S_1 der Ebene $(S_1'S_2')$ des Ebenenbüschels S_1' entspricht. Ein Strahl dieses Strahlenbüschels wird von S_2' geschnitten, und dieser Schnittpunkt ist auch Doppelpunkt der Raumcurve sechster Ordnung, er wird erhalten,

indem man die Ebene des Ebenenbüschels S_1, die der Ebene $(S'_1 S'_2)$ entspricht, mit S'_2 zum Durchschnitte bringt.

Dem Strahle $\overline{s's}$, wenn man ihn als Strahl des Bündels s' betrachtet, entspricht ein bestimmter Strahl des Bündels s, daher tritt auch s auf als Schnittpunkt zweier entsprechender Strahlen dieser beiden ein-zweideutigen Bündel s, s', und ist als solcher Punkt der Raumcurve sechster Ordnung.

Die beiden projectivischen Ebenenbüschel mit den Achsen S_1, S'_1 erzeugen eine geradlinige Fläche zweiter Ordnung, entweder ein windschiefes Hyperboloïd, oder eine Kegelfläche, je nachdem die Achsen S_1, S'_1 windschief sind, oder sich schneiden.

Die beiden ein-zweideutigen Ebenenbüschel S_2, S'_2 erzeugen eine Regelfläche dritter Ordnung, von der S'_2 die Doppelgerade, S_2 die einfache Leitlinie ist.

Diese beiden geradlinigen Flächen zweiter und dritter Ordnung schneiden sich in einer Raumcurve sechster Ordnung und dieselbe ist identisch mit derjenigen Raumcurve, die auftritt als Ort der Schnittpunkte entsprechender Strahlen der beiden ein-zweideutigen Bündel s, s'.

Um dies einzusehen, beachte man, dass die den Strahlen einer Ebene ξ_1 des Ebenenbüschels S_1 entsprechenden Strahlenpaare in der der ξ_1 entsprechenden Ebene ξ'_1 des Ebenenbüschels S'_1 liegen, dass daher, wenn ein Strahl der Ebene ξ_1 von einem ihm entsprechenden Strahle geschnitten wird, dieser Schnittpunkt auf dem Strahle $(\xi_1 \xi'_1)$ gelegen sein muss. $(\xi_1 \xi'_1)$ aber ist eine Erzeugende des Erzeugnisses der beiden Ebenenbüschel S_1, S'_1, daher ist die Raumcurve sechster Ordnung, die auftritt, als Ort der Schnittpunkte entsprechender Strahlen, ihrer ganzen Ausdehnung nach auf der erzeugten Strahlenfläche zweiter Ordnung gelegen.

Ebenso sieht man ein, dass dieselbe auch auf der erzeugten Regelfläche dritter Ordnung gelegen ist.

18. Wenn man zwei ein-zweideutige Strahlenbündel hat, so ist der Ort der Schnittpunkte entsprechender Strahlen dieser beiden Bündel eine Raumcurve sechster Ordnung mit zwei Doppelpunkten (der eine derselben ist der Scheitel des zweideutigen Bündels), die durch den Scheitel des eindeutigen

Bündels einfach hindurchgeht. Dieselbe tritt auf als Schnitt einer bestimmten Regelfläche dritter Ordnung mit einem bestimmten windschiefen Hyperboloïd oder einer Kegelfläche zweiter Ordnung.

Die reciproken Betrachtungen gelten, wenn man zwei ein-zweideutige ebene Strahlensysteme betrachtet und nach der Enveloppe solcher Ebenen frägt, die Paare entsprechender Strahlen der beiden ebenen Systeme enthalten.

Bisher wurden immer nur zwei gleichartige Grundgebilde zweiter Stufe in Beziehung zu einander gesetzt, und zwar so, dass sich in ihnen gleichartige Elemente entsprachen, wie dies in der collinearen Verwandtschaft geschieht. Wir können unsere Betrachtungen nach zwei Richtungen hin fortsetzen, erstens, indem wir zwei ungleichartige Grundgebilde zweiter Stufe, ein ebenes System und ein räumliches Bündel, ein-zweideutig auf einander beziehen, wobei wir immer solche Elemente als entsprechende betrachten, wie sie sich in collinearen Grundgebilden entsprechen; und zweitens, indem wir die ein-zweideutige Verwandtschaft von Grundgebilden zweiter Stufe betrachten, die der reciproken Verwandtschaft zwischen diesen Grundgebilden analog ist.

Seien zunächst ein ebenes System σ und ein räumliches Bündel s' ein-zweideutig auf einander bezogen, so dass den Punkten von σ die Strahlen von s' zugeordnet sind. Dann sind hier wieder zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem das räumliche Bündel, oder das ebene System das zweideutige Gebilde ist. Wir behandeln den ersten Fall, indem sich daraus ohne Mühe die Ergebnisse für den zweiten ableiten lassen.

In σ sind zwei Strahlenbüschel mit den Scheiteln s_1, s_2, in s' zwei Ebenenbüschel mit den Achsen S'_1, S'_2 gegeben. s_1, S'_1 sind ein-eindeutig, $s_2 S'_2$ ein-zweideutig auf einander bezogen. Jedem Punkte von σ entsprechen im Allgemeinen zwei Strahlen von s'. Um zu entscheiden, wie oft es vorkommt, dass ein Strahl mit dem ihm entsprechenden Punkte perspectivisch ist, bringen wir das Ebenenbüschel S'_1 und die Ebeneninvolution an der Achse S'_2 zum Durchschnitt mit σ, und erhalten ein Strahlenbüschel s'_1 und eine Strahleninvolution am Scheitel s'_2, s_1 und s'_1 sind projectivisch, s_2 und s'_2 aber ein-zweideutig auf einander bezogen. Durch diese zwei Paare von

Strahlenbüscheln aber werden die Punkte von σ ein-zweideutig auf einander bezogen. Das einem Punkte x entsprechende Punktepaar x'_1, x'_2 in σ wird auch dadurch erhalten, dass man die zwei dem Punkte x im Bündel s' zugeordneten Strahlen mit der Ebene σ zum Durchschnitte bringt. Da nach Satz 16 in zwei conlocalen ein-zweideutigen ebenen Systemen sechs sich selbst entsprechende Punkte auftreten, so folgt daraus, das sechs Strahlen des Bündels s' mit den ihnen entsprechenden Punkten der Ebene σ perspectivisch liegen. Das gilt auch, wenn das ebene System das zweideutige, und das räumliche Bündel das eindeutige Gebilde ist, daher:

19. Wenn ein ebenes System und ein räumliches Bündel (Punktsystem und Strahlenbündel) ein-zweideutig auf einander bezogen sind, so gibt es, welches von beiden Grundgebilden auch das zweideutige sei, immer sechs Strahlen des räumlichen Bündels, die durch die ihnen entsprechende Punkte des ebenen Systemes hindurchgehen.

Einer Curve n-ter Ordnung in dem eindeutigen ebenen System entspricht eine Kegelfläche $3n$-ter Ordnung in dem zweideutigen räumlichen Bündel, welche eine $2n$-fache Kante S'_2 und drei n-fache Kanten hat, die in einer Ebene des Ebenenbüschels S'_1 liegen.

Dabei ist vorausgesetzt, dass die Curve n-ter Ordnung in σ allgemeine Lage hat.

Ist das räumliche Bündel das eindeutige Gebilde und das ebene System das zweideutige, so entspricht einer Kegelfläche n-ter Ordnung des Bündels eine Curve $3n$-ter Ordnung des ebenen Systems, die den Scheitel des zweideutigen Strahlenbüschels zum $2n$-fachen Punkte hat, und ausserdem drei n-fache Punkte besitzt, die auf einem Strahle des eindeutigen Strahlenbüschels gelegen sind.

Ist ein ebenes Strahlensystem mit einem räumlichen Ebenenbündel in ein-zweideutiger Beziehung, so lassen sich die Resultate in bekannter Weise aus den früheren ableiten. Insbesondere gilt auch der dem Satze 19 analoge Satz, dass es sechs Ebenen im räumlichen Bündel gibt, die durch die ihnen entsprechenden Strahlen des ebenen Systems hindurchgehen. Um sie zu erhalten, bringe man die zwei Strahlenbüschel des räumlichen Bündels,

die zur Feststellung der ein-zweideutigen Verwandtschaft gegeben sein müssen, mit der Ebene σ zum Durchschnitte und combinire die so erhaltenen Punktreihen mit den von vorneherein gegebenen Punktreihen der Ebene σ. Zwei von den Punktreihen sind ein-eindeutig, zwei ein-zweideutig auf einander bezogen, die ersteren erzeugen eine Curve zweiter, die letztern eine rationale Curve dritter Classe. Diese beiden Curven haben sechs gemeinschaftliche Tangenten, und das sind schon die gesuchten Strahlen, die in den ihnen entsprechenden Ebenen liegen.

Zwei Grundgebilde zweiter Stufe können auch so ein-zweideutig auf einander bezogen werden, dass die in ihnen einander zugeordneten Elemente dieselben sind, wie in zwei reciprok auf einander bezogenen Grundgebilden. Von den möglichen Fällen, die hier auftreten, wollen wir nur den behandeln, wo zwei räumliche Bündel in Verwandtschaft gesetzt werden.

In dem Bündel mit dem Scheitel s sind zwei Strahlenbüschel gegeben, die in den Ebenen σ_1, σ_2 liegen. In dem Bündel s' dagegen zwei Ebenenbüschel mit den Achsen S_1', S_2'. Das Strahlenbüschel in σ_1 und das Ebenenbüschel S_1' sind eindeutig, das Strahlenbüschel in σ_2 und das Ebenenbüschel S_2' ein-zweideutig auf einander bezogen, und zwar sei das erstere Gebilde das eindeutige, das letztere das zweideutige. Jeder Ebene des Bündels s entsprechen zwei Strahlen des Bündels s'. Die singulären Elemente in dieser Verwandtschaft sind analog den in den Sätzen 2 und 3 angegebenen. Bringt man jede Ebene des Bündels s zum Durchschnitt mit den zwei ihr entsprechenden Strahlen des Bündels s', so erhält man zwei Punkte. Es ist zu untersuchen, was für eine Fläche diese Schnittpunkte entsprechender Elemente erfüllen.

Um die Durchschnittspunkte einer Geraden G mit dieser Fläche zu finden, projicire man G aus dem Scheitel s' des zweideutigen Bündels, so erhält man ein Strahlenbüschel. Demselben entspricht im Bündel s eine Kegelfläche dritter Classe mit einer Doppeltangentialebene. Wenn man irgend einen Punkt x der Geraden G auffasst, so geht durch ihn ein bestimmter Strahl des Bündels s', demselben entspricht eine bestimmte Tangentialebene des Kegels dritter Classe, die G in einem Punkte x' schneidet, dieser Punkt x' soll als der dem Punkte x entsprechende Punkt betrachtet werden. Wenn man den Punkt x von G als accentuirten

Punkt y' der zweiten Reihe betrachtet, so entsprechen ihm drei nicht accentuirte Punkte, denn durch den Punkt x, oder, was dasselbe ist, durch den Strahl $\overline{sx}$ gehen drei Tangentialebenen der Kegelfläche dritter Classe, diesen entsprechen drei ganz bestimmte Strahlen des Strahlenbüschels in der Ebene $(s'G)$ und diese schneiden G schon in den gesuchten dem Punkte $x \equiv y'$ entsprechenden Punkten. Die Punkte der Geraden G sind in dieser Weise ein-dreideutig auf einander bezogen. In zwei ein-dreideutigen conlocalen Punktreichen gibt es aber vier sich selbst entsprechende Punkte, jeder derselben ist Schnittpunkt eines Strahles mit der ihm entsprechenden Ebene, daher ein Punkt des Erzeugnisses der beiden ein-zweideutigen Grundgebilde zweiter Stufe.

Daraus folgt, dass auf der beliebig gewählten Geraden G vier Punkte der erzeugten Fläche liegen, daher ist dieselbe von der vierten Ordnung. Dem Strahle S_2' entspricht das doppelt gezählte Ebenenbüschel des Bündels s, dessen Achse der Ebene $(S_1'S_2')$ im Strahlenbüschel in der Ebene σ_1 entspricht. Daraus folgt, dass S_2' eine Doppelgerade des Erzeugnisses vierter Ordnung ist. Legt man durch die Doppelgerade S_2' irgend eine Ebene, so enthält dieselbe noch einen Kegelschnitt der erzeugten Fläche vierter Ordnung, den man in folgender Weise construiren kann. Der betrachteten Ebene, sie möge mit ω_2' bezeichnet werden, entspricht vermöge der festgesetzten Verwandtschaft ein bestimmter Strahl O_2 des Strahlenbüschels in σ_2. Den Ebenen des Ebenenbüschels O_2 entsprechen dann die Strahlen des Strahlenbüschels s' in ω_2'. Bringt man das Ebenenbüschel mit der Achse O_2 zum Durchschnitte mit ω_2', so erhält man in dieser Ebene ein Strahlenbüschel, welches mit dem Strahlenbüschel dieser Ebene am Scheitel s' projectivisch ist. Das Erzeugniss dieser beiden projectivischen Büschel ist dann schon die gesuchte Curve zweiter Ordnung, die mit der Doppelgraden S_2' den Gesammtschnitt der Ebene ω_2' mit der Fläche vierter Ordnung darstellt.

Wenn die beiden Strahlenbüschel in ω_2' perspectivisch sind, so zerfällt das Erzeugniss in ein Geradenpaar, das ebenfalls der Fläche vierter Ordnung angehört.

Dem Strahle S_1' des Bündels s' entspricht im Bündel s das Ebenenbüschel, dessen Achse der der Ebene $(S_2'S_1')$ entsprechende

Strahl des Strahlenbüschels in σ_2 ist. Daraus folgt, dass der Strahl S_1' vollständig der Fläche vierter Ordnung angehört. In der Ebene $(S_1'S_2')$ liegt noch ein Strahl der Fläche, man erhält ihn, indem man die den beiden Ebenen $(S_1'S_2')$, $(S_2'S_1')$ entsprechenden zwei Strahlen der Strahlenbüschel in σ_1 und σ_2 aufsucht, mit einander verbindet und die so erhaltene Ebene mit $(S_1'S_2')$ zum Durchschnitte bringt. Dass diese Construction die richtige ist, erhellt daraus, dass der construirten Ebene, die durch die beiden der gemeinschaftlichen Ebene $(S_1'S_2')$ zugeordneten Strahlen der Strahlenbüschel in σ_1 und σ_2 hindurchgeht, die sämmtlichen Strahlen des Bündels s' in der Ebene $(S_1'S_2')$ entsprechen.

Dem gemeinschaftlichen Strahle der beiden Strahlenbüschel σ_1 und σ_2 entspricht eine Ebene des Ebenenbüschels S_1' und ein Ebenenpaar der Involution an der Achse S_2', je nachdem man den Strahl zu dem einen oder dem andern Strahlenbüschel rechnet. Daher entspricht jeder Ebene durch den gemeinschaftlichen Strahl der Strahlenbüschel σ_1, σ_2 ein und dasselbe Strahlenpaar, nämlich dasjenige, in welchem die dem gemeinschaftlichen Strahle $(\sigma_1\sigma_2)$ entsprechende Ebene des Ebenenbüschels S_1', von dem diesem Strahle entsprechenden Ebenenpaar des Büschels S_2' geschnitten wird. Daher gehört dieses letztere Strahlenpaar ebenfalls der erzeugten Fläche an. Verbindet man die zuletzt erhaltenen zwei Geraden der Fläche mit der Doppelgraden S_2' durch Ebenen, so liegt in einer jeden der beiden so construirten Ebenen noch ein Strahl der Fläche. Um die eben genannten Strahlen zu erhalten, betrachte man die Ebene σ_1; derselben entspricht im zweideutigen Bündel jenes Paar von Strahlenbüscheln, das in den zwei dem gemeinschaftlichen Strahle entsprechenden Ebenen des Ebenenbüschels S_2' gelegen ist. Daher sind die Schnittgeraden der letzten zwei Ebenen mit der Ebene σ_1 Geraden der Fläche, und sind zugleich die gesuchten, indem sie mit den früher gefundenen zwei Strahlen der Fläche paarweise in Ebenen liegen, welche durch die Doppelgerade S_2' hindurchgehen.

Betrachtet man die Ebene σ_2, so entspricht ihr in dem zweideutigen Bündel ein Strahlenbüschel, dessen Ebene die dem Strahle $(\sigma_1\sigma_2)$ entsprechende Ebene des Ebenenbüschels S_1' ist.

Daher gehört auch der Schnitt dieser letztern Ebene mit σ_2 der erzeugten Fläche an.

Das sind die Geraden, die sich aus der Erzeugung unmittelbar als der Fläche gehörig erweisen.

In der Ebene σ_1 liegen zwei Gerade der Fläche vierter Ordnung, daher schneidet σ_1 die Fläche noch in einem Kegelschnitte. Dieser Kegelschnitt kann in einfacher Weise erhalten werden. Bringt man nämlich das Ebenenbüschel S_1' zum Durchschnitte mit der Ebene σ_1, so erhält man ein Strahlenbüschel, der Scheitel desselben sei s_1'. Das Strahlenbüschel s_1' ist projectivisch mit dem gegebenen Strahlenbüschel s in σ_1. Das Erzeugniss dieser beiden projectivischen Strahlenbüschel ist ein Kegelschnitt, der durch die Punkte s, $(S_1'\sigma_1)$ hindurchgeht. Derselbe ist schon der gesuchte Kegelschnitt.

Um nachzuweisen, dass der eben construirte Kegelschnitt der Fläche vierter Ordnung angehört, werde ein Punkt x desselben betrachtet. Derselbe ist Schnittpunkt zweier entsprechender Strahlen X_1, X_1' der Büschel s, s_1' in σ_1. Daher entspricht dem Strahle X_1 des Bündels s die Ebene $(S_1'X_1')$ des Bündels s', und den Strahlen des Bündels s' in der Ebene $(S_1'X_1')$ sind Ebenen zugeordnet, die durch X_1 gehen.

Also entspricht auch insbesondere dem Strahle $\overline{s'x}$ eine Ebene durch X_1. Daraus folgt, dass der Punkt $(X_1, s'x) \equiv x$ Schnitt eines Strahles mit der ihm entsprechenden Ebene, also ein Punkt der erzeugten Fläche ist. Damit ist nachgewiesen, dass das Erzeugniss der beiden projectivischen Strahlenbüschel s, s_1' in σ_1 ganz der Fläche vierter Ordnung angehört.

Ebenso kann man die Ebeneninvolution an der Achse S_2' mit der Ebene σ_2 zum Durchschnitte bringen, und erhält eine Strahleninvolution, deren Scheitel s_2' sein möge. Das Büschel s in σ_2 und das Büschel s_2' sind ein-zweideutig auf einander bezogen, das Erzeugniss ist daher eine Curve dritter Ordnung, die den Punkt $s_2' \equiv (S_2'\sigma_2)$ zum Doppelpunkte hat, und durch den Punkt s einfach hindurchgeht. Man überzeugt sich genau so, wie im vorigen Falle, dass auch diese Curve dritter Ordnung ihrer ganzen Ausdehnung nach der Fläche vierter Ordnung angehört und im Vereine mit der bereits gefundenen Geraden in σ_2 den Gesammtschnitt von σ_2 mit der Fläche vierter Ordnung darstellt.

20. Sind zwei räumliche Bündel so ein-zweideutig auf einander bezogen, dass jeder Ebene des einen Bündels zwei Strahlen des andern entsprechen, so ist das Erzeugniss derselben, das ist der Ort der Schnittpunkte entsprechender Elemente, eine Fläche vierter Ordnung mit einer Doppelgeraden.

Wenn dem gemeinschaftlichen Strahle $(\sigma_1\sigma_2)$, sowohl, wenn man ihn zu dem einen, als auch zu dem andern Strahlenbüschel rechnet, die gemeinschaftliche Ebene $(S'_1S'_2)$ zugeordnet ist (wenn man $(\sigma_1\sigma_2)$ als Strahl des Büschels in σ_2 auffasst, so entspricht ihm noch eine zweite Ebene des Ebenenbüschels S'_2), so degenerirt das Erzeugniss vierter Ordnung in eine Fläche dritter Ordnung und in eine Ebene. Denn in diesem Falle entspricht jeder Ebene des Ebenenbüschels $(\sigma_1\sigma_2)$ das ganze Strahlenbüschel mit dem Scheitel s' in $(S'_1S'_2)$, woraus folgt, dass die Ebene $(S'_1S'_2)$ einen Bestandtheil der erzeugten Fläche vierter Ordnung bildet. Sieht man von diesem Bestandtheile erster Ordnung ab, so kann man sagen:

21. Wenn zwei räumliche Bündel so ein-zweideutig auf einander bezogen sind, dass den Ebenen des einen Bündels Strahlenpaare des andern entsprechen, und dass dem gemeinschaftlichen Strahle der beiden Strahlenbüschel im ersten Bündel (die zur Festsetzung der Verwandtschaft im Verein mit den zwei Ebenenbüscheln des zweiten Bündels vorgelegt sind) zweimal die gemeinschaftliche Ebene der Ebenenbüschel des zweiten Bündels entspricht, so erzeugen sie eine Fläche dritter Ordnung.

Sind zwei räumliche Bündel s, s' so auf einander bezogen, dass jedem Strahle des Bündels s' zwei Ebenen des Bündels s zugeordnet sind, so ist die Verwandtschaft in der Weise herzustellen, dass das Ebenenbüschel S'_1 projectivisch auf das Strahlenbüschel in σ_1 bezogen wird, das Ebenenbüschel S'_2 und das Strahlenbüschel in σ_2 sind in ein-zweideutiger Beziehung, wobei das erstere Gebilde das eindeutige, das letztere das zweideutige ist. Um die Ordnung des Erzeugnisses zu bestimmen, projicire man eine Gerade G aus dem Scheitel s', so erhält man ein Strahlenbüschel, dem im Bündel s eine Kegelfläche dritter Classe mit einer Doppeltangentialebene entspricht. Ist x irgend ein Punkt auf G, so entsprechen dem Strahle $\overline{xs'}$ zwei Tangentialebenen der Kegelfläche dritter Classe, dieselben schneiden G in den

zwei Punkten x_1', x_2' die dem Punkte x zugeordnet werden sollen. Betrachtet man den Punkt x als y' der accentuirten Reihe, so gehen durch ihn, oder durch $\overline{sx}$ drei Tangentialebenen der construirten Kegelfläche dritter Classe, welche die Gerade G in den drei dem Punkte y' entsprechenden Punkten schneiden. Auf G erhält man also zwei conlocale 2—3-deutige Punktreihen, welche fünf sich selbst entsprechende Elemente haben, jeder derselben aber ist Schnittpunkt eines Strahles mit einer ihm entsprechenden Ebene, daher gibt es auf G fünf Punkte des Erzeugnisses, und das Erzeugniss ist von der fünften Ordnung.

22. Wenn zwei räumliche Bündel so ein-zweideutig auf einander bezogen sind, dass den Strahlen des einen Ebenenpaare des andern entsprechen, so erzeugen sie eine Fläche von der fünften Ordnung.

Zum Schlusse bemerke ich, dass im dritten Bande der mathematischen Annalen eine Abhandlung von Wiener mit dem Titel „Die mehrdeutige Beziehung zweier ebener Gebilde auf einander“ enthalten ist, in welcher die Verwandtschaft durch projectivische Curvenbüschel festgesetzt wird.

Zum quantitativen Nachweise von Methoxyl.

Von Dr. S. Zeisel.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. A. Lieben.)

Das vor Kurzem mitgetheilte Verfahren zur Analyse von Methoxylverbindungen lässt sich in der beschriebenen Form nur dann anwenden, wenn die zu untersuchenden Verbindungen nicht oder nur wenig flüchtig sind. Bei einigermassen leicht verdampfbaren Körpern kann es nicht vermieden werden, dass ein Theil derselben unzersetzt den lauwarmen Rückflusskühler passirt. Ich habe es daher gar nicht versucht, solche Substanzen in dieser Weise zu untersuchen, sondern bei der Analyse derselben mit zufriedenstellendem Erfolge die nachstehend auseinandergesetzte Modification angebracht.

Die Umsetzung der flüchtigen Verbindungen mit Jodwasserstoff wird durch zweistündiges Erhitzen auf 130° in zugeschmolzenen Röhren bewirkt. Ich benützte Röhren von 30—35 Ctm. Länge und 1·2—1·5 Ctm. innerer Weite. Da dieses Rohr luftdicht in einen gebohrten Kork eingesetzt werden soll, ist der entsprechende Schwanz des Rohres nicht durch Ausziehen hergestellt, sondern durch Anlöthen eines (cylindrischen) Glasrohres von 1—2 Mm. innerer Weite. Von der zu analysirenden Substanz wird je nach dem grösseren oder geringeren Methoxylgehalte derselben 0·1—0·3 Grm. in einem leicht zerbrechlichen zugegeschmolzenen Glaskügelchen abgewogen. Um das Zertrümmern desselben im geschlossenen Rohre zu erleichtern, schloss ich ein 2 Ctm. langes, scharf abgeschnittenes Stück einer gewöhnlichen Biegeröhre mit ein. Das zuletzt geschlossene Ende des Rohres muss so geformt sein, dass ein Kautschuckschlauch gut schliessend

darüber gezogen werden kann. Die beiden Spitzen der Röhre sollen, wenn auch nicht zu fein, doch so beschaffen sein, dass sie leicht abgebrochen werden können, wenn man sie — nach dem Erhitzen — anfeilt. Die Menge und Concentration der Jodwasserstoffsäure[1] bleiben so, wie ich sie in meiner ersten Mittheilung angegeben habe.

Nach dem Erhitzen wird das Rohr beiderseits angefeilt und mit dem angelötheten Schwanze in einen dreifach durchbohrten Kork eingesetzt, der ein weithalsiges Kälbchen mit dem Rückflusskühler verbindet.

In der dritten Bohrung dieses Korkes steckt ein zweifach gebogener, nicht zu schwacher Glasstab von beistehender Form (⅂_), durch dessen Drehung die über seinen unteren horizontalen Arm hinwegragende Spitze des eingesetzten Einschmelzrohres leicht abgebrochen werden kann. Ist so das Rohr zuerst unten geöffnet worden, so wird durch seitliches Klopfen mit dem Finger dann durch vorsichtiges Erhitzen der oberen Spitze die Flüssigkeit aus derselben vertrieben und nach dem Erkalten ein guter Kaut-

---

[1] Die von W. C. Howard und W. Roser (Ber. d. d. ch. Ges. 19, 1596) gemachte Beobachtung, dass die von Ihnen verwendete Jodwasserstoffsäure bei einem Blindversuche über 8 Centigrm. Jodsilber aus der alkoholischen Silberlösung niederschlug, veranlasst mich, meine diesbezüglichen Erfahrungen mitzutheilen. Den von mir veröffentlichten Beleganalysen ging ein Blindversuch voraus, während dessen sich die Silberlösung nicht im geringsten trübte. Damals war mir noch nicht bekannt, dass alkoholische Silbernitratlösung eine gewisse Menge Jodsilber zu lösen vermag. In der Folge habe ich den Blindversuch mit Jodwasserstoff von zwei anderen Darstellungen wiederholt. Die Silberlösung war beide Male wieder klar geblieben. Bei starkem Verdünnen mit Wasser trat Trübung auf. Die Menge des ausgeschiedenen Jodsilbers betrug einmal 1 Mgrm. das andere Mal 2 Mgrm. für je 10 Cub.-Ctm. Jodwasserstoffsäure. Es ist von keinem Belang, ob man diese kleine Gewichtsmenge von dem gewogenen Jodsilber, das gewöhnlich mehrere Decigramme beträgt, abzieht oder nicht. Diese kleine Menge Jodsilber dürfte wohl durch eine Spur Joddampf, der durch den Kaliapparat durchgeht gefällt worden sein. Die von Howard und Roser verwendete Jodwasserstoffsäure muss jedenfalls eine leichtflüchtige jodhältige Verunreinigung enthalten haben, die dem verwendeten Jod entstammte. Es dürfte darum angezeigt sein, bei der Destillation der zu verwendenden Jodwasserstoffsäure das erste übergehende Viertel zu verwerfen. In jedem Falle aber muss die Säure zur Ermittlung einer etwa anzubringenden Correctur geprüft werden.

schukschlauch darüber gezogen, welcher zu dem bereits im richtigen Gange befindlichen Kohlensäureapparate führt. Nun wird die obere Spitze innerhalb des Schlauches abgebrochen. Die Flüssigkeit, von der schon beim Öffnen der unteren Spitze ein Theil ausgeflossen ist, wird nun ganz in's Siedekölbchen gedrängt. Von da ab wird genau so verfahren, wie bei der Analyse nicht flüchtiger Methoxylverbindungen. In der hier angegebenen Weise habe ich reinen Methylalkohol und den Methyläther der Dichlorbuttersäure, der mir gerade zur Verfügung stand, analysirt. Der Methylalkohol war aus Methyloxalat gewonnen und durch successive wiederholte Behandlung mit Pottasche, gebranntem Kalk und Natrium getrocknet.

Von der Reinheit des Dichlorbuttersäuremethyläthers habe ich mich durch die Chlorbestimmung und Elementaranalyse überzeugt.

1. 0·0953 Grm. Methylalkohol ergaben 0·692 Grm. AgJ entsprechend 0·0944 Grm. CH_3 OH oder 99·04 Procent der angewandten Substanz an Methylalkohol.

2. 0·0972 Grm. Substanz ergaben 0·7062 Grm. AgJ entsprechend 0·0961 Grm. CH_3 OH oder 98·87 Procent Methylalkohol.

0·1526 Grm. Dichlorbuttersäuremethyläther ergaben 0·2056 Grm. AgJ entsprechend 17·79 Procent Methyloxyl, während die Formel $C_4H_5Cl_2O\,(OCH_3)$ 18·14 Procent verlangt.

Die modificirte Form des Verfahrens erweist sich demnach als nicht weniger genau, wie die ursprünglich angegebene.

Ich brauche wohl kaum darauf hinzuweisen, dass die Methode nun auch ohne Weiteres zu einer Werthbestimmung des Methylalkohols verwendet werden kann, die der ursprünglich Krell'schen, von Grodski und Krämer modificirten bei weitem überlegen ist. Ich denke auf diesen — wohl nur technische Kreise interessirenden — Punkt, sowie auf Versuche, die ich angestellt habe, um die Werthbestimmung das Methylalkohols auf eine einfache acidimetrische Titration zurückzuführen, an passenderem Orte näher einzugehen.

Ich habe mich durch einen Versuch überzeugt, dass das Methoxylbestimmungsverfahren ohne jede Änderung auch zur

Bestimmung von Äthoxyl verwendet werden kann. Ich habe hiezu Diäthylprotocatechusäure verwendet, deren Reinheit durch die Elementaranalyse und den Schmelzpunkt erwiesen war.

0·295 Grm. Diäthylprotocatechusäure ergaben 0·6556 Grm. AgJ entsprechend 42·61 Procent Äthoxyl, während die Formel $C_6H_3(OC_2H_5)_2CO_2H$ 43·29 Procent verlangt.

Für die Analyse schwefelhältiger Methyläther ist die Methode nicht verwendbar. Bei ungeänderter Versuchsanordnung fällt in Folge der Bildung von Schwefelwasserstoff — selbst aromatische Sulfonsäuren geben hiezu Anlass — mit dem Jodsilber auch Schwefelsilber nieder. Aber auch wenn der schwefelwasserstoffhältige Jodmethyldampf durch die Lösung eines durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von freier Säure fällbaren Metalls hindurchgeleitet wurde, waren die Resultate nicht brauchbar: die erhaltene Menge AgJ blieb beträchtlich hinter der theoretisch geforderten zurück. Ich bin dieser Sache nicht weiter nachgegangen.

Zur Photometrie der Sonne.

Von dem c. M. Prof. **Franz Exner.**

Sehr zahlreich sind die Messungen, die über die objective, physikalische Intensität der Sonnenstrahlung im Allgemeinen gemacht wurden, sowie über die Intensität der Wärmewirkung und der chemischen Action im Besonderen; dagegen liegen auffallend wenige Versuche vor zur Vergleichung der optischen Kraft der Sonnenstrahlung mit derjenigen irdischer Lichtquellen. Soweit mir die Literatur zugänglich war, konnte ich überhaupt nur zwei Bestimmungen dieser Art auffinden, die aber keineswegs jenen Grad der Genauigkeit auch nur annähernd erreichen, den derartige Messungen gegenwärtig erreichen können, und der bei dem Interesse, welches die Physik der Sonne allgemein erweckt, auch wünschenswerth erscheint.

Die erste dieser Bestimmungen wurde schon vor langer Zeit von Wollaston[1] ausgeführt; er verglich nicht direct das Licht der Sonne mit dem einer Kerze, sondern beobachtete das Spiegelbild der Sonne in einer kleinen Thermometerkugel von bekannten Dimensionen und in bekannter Entfernung. Er fand so, dass die Sonne eine weisse Fläche ebenso stark erleuchte wie 49500 Kerzen in der Distanz eines Meters. Diese Messung bezog sich nur auf weisses Licht und ihre Genauigkeit kann nur als sehr zweifelhaft betrachtet werden, da die einzelnen Messungen Resultate ergaben, die unter einander zuweilen im Verhältnisse von 1 : 6 standen.

Die zweite Messung rührt von Sir W. Thomson[2] her; er liess das Licht der Sonne durch eine nadelstichförmige Öffnung gehen und beobachtete wie vielen Kerzen die Beleuchtung noch

---

[1] Pogg. Ann. Bd. 16, S. 330.

[2] Engineering 1882 und Elektrotechn. Zeitschrift IV, 135.

äquivalent war. Aus dem gemessenen Verhältnisse des Querschnittes von Flamme und Öffnung ergab sich die specifische Helligkeit des Sonnenlichtes bezogen auf diejenige einer Kerze. Er fand, dass das Sonnenlicht 53000 englischen Normalkerzen äquivalent sei. Die Messung, die sich gleichfalls nur auf weisses Licht bezog, wurde mit einem Rumford'schen Schattenphotometer ausgeführt, und zwar zu York am 8. December 1881 um 1 Uhr Mittags.[1]

Wenn es sich darum handelt, zwei sehr verschieden helle Lichtquellen, wie z. B. die Sonne und eine Normalkerze, mit einander photometrisch zu vergleichen, so begegnen wir der Schwierigkeit, dass die gewöhnlichen Methoden für diesen Fall nicht ausreichen; wir können zur Umgehung dieser Schwierigkeit zwei verschiedene Wege einschlagen: erstens können wir durch successives Einschalten und Messen von Zwischenlichtern die ursprüngliche Intensitätsdifferenz auf ein solches Mass reduciren, dass unsere Apparate ausreichen, oder wir können zweitens die Intensität des zu hellen Lichtes auf irgend eine mechanische Weise auf einen uns bekannten Bruchtheil herunterbringen und diesen dann direct mit der Normalflamme vergleichen.

Welcher von diesen beiden Wegen einzuschlagen sei, darüber kann, wie mir scheint, von vorneherein gar kein Zweifel existiren. Im ersteren Falle haben wir mit dem Auge drei, vier, vielleicht noch mehr Einstellungen zu machen, d. h. ebensoviele Schätzungen der Gleichheit in der Beleuchtung zweier Flächen, denn auf eine solche kommt schliesslich doch jede photometrische Messung hinaus. Im zweiten Falle werden aber diese Einstellungen vom Auge auf irgend welche Massstäbe übertragen und das Auge hat nur eine einzige Schätzung vorzunehmen. Nun sind aber die Fehler, die bei Einstellung von Massstäben gemacht werden, geradezu verschwindend gegen diejenigen, die das Auge begeht, so dass man ohne Zweifel den zweiten Weg mit Vortheil betreten wird.

Es wird zwar die Empfindlichkeit des Auges für Helligkeitsunterschiede zu $^1/_{50}$ bis $^1/_{100}$ angegeben, aber eine derartige Em-

---

[1] Auch Arago soll eine derartige Messung ausgeführt und eine viel kleinere Zahl als Thomson erhalten haben; doch konnte ich die betreffende Arbeit nicht ausfindig machen.

pfindlichkeit wird nur unter besonders günstigen Umständen, namentlich bei passender absoluter Intensität der Beleuchtung (etwa volles Tageslicht) erreicht. Unter minder günstigen Umständen, wie sie in der Photometrie nur zu oft auftreten, sinkt dieselbe bis auf $^1/_{20}$, so dass man bei jeder Einstellung einen Fehler von $5^0/_0$ begehen kann. Das ist aber eine Fehlergrösse, von der bei den Einstellungen eines Massstabes natürlich nicht die Rede sein kann und gegen die alle anderen Fehler der Messung verschwinden.

Ich habe das Photometer, mit welchem die Messungen der Sonnenintensität ausgeführt wurden, dem Vorstehenden entsprechend construirt.

Die Vergleichung der beiden Lichtintensitäten geschah mit Hilfe eines Ritchie'schen Prismas; dasselbe bestand entweder aus Gyps oder aus Metall, das mit möglichst wenig spiegelndem weissem Papier belegt war. Es muss darauf geachtet werden, dass die beiden rechtwinkelig zu einander gestellten Flächen des Prismas in einer möglichst scharfen Kante zusammenstossen, da dadurch die Sicherheit der Einstellung erhöht wird.

Zur mechanischen Schwächung des intensiven Lichtes wurden gleichzeitig drei Methoden in Anwendung gebracht, bei deren Auswahl namentlich die Vermeidung einer jeden Spiegelung oder Brechung des Lichtes, sowie eine für die Praxis möglichst leichte Handhabung massgebend waren. Bei Anwendung von Reflexionsspiegeln, Dispersionslinsen, Nicol'schen Prismen u. dgl. kann man, wie aus den Fresnel'schen Formeln hervorgeht, sehr bedeutende Fehler — bis zu 8 Procent und mehr — begehen, wenn man nicht jede Einstellung einer besonderen Berechnung unterzieht. Die folgenden drei von diesen Fehlerquellen ganz freien Methoden genügen aber in ihrer Combination, um auch die stärksten Lichtquellen einer directen Messung zugänglich zu machen.

1. Veränderung der Distanz der Lichtquellen vom Prisma, respective nur der Vergleichsflamme, wenn es sich um Messung der Sonne handelt.

2. Schwächung des Lichtes durch Einschaltung einer rotirenden Scheibe mit abwechselnd undurchsichtigen Sectoren, in den Gang desselben.

3. Schwächung des Lichtes durch Veränderung des Incidenzwinkels.

Von der ersten Methode macht man allgemein bei allen photometrischen Messungen Anwendung; handelt es sich um sehr intensive Lichtquellen, z. B. um die elektrischen Lampen von Leuchtthürmen, so müsste man, wollte man nur diese eine Methode in Anwendung bringen, sehr grosse Distanzen zu Hilfe nehmen, wobei die Absorption in der Luft schon eine nicht mehr zu vernachlässigende Rolle spielt. Die Combination mit den beiden anderen Methoden erlaubt aber noch im äussersten Falle ein Licht von circa 10.000 Kerzen in der Distanz von nur einem Meter mit einer Normalkerze direct zu vergleichen, so dass man für die Photometrie aller künstlichen Lichtquellen mit einem Raume von 4—5 Metern Länge vollkommen ausreicht.

Die zweite Methode ist zuerst von Talbot und später noch mehrfach angewendet worden;[1] zwei auf einer gemeinsamen Axe rotirende undurchsichtige Scheiben haben je drei symmetrisch angeordnete Ausschnitte von 60° Centriwinkel. Die eine Scheibe lässt sich gegen die andere auf der Axe verdrehen, so dass durch Projection der einen auf die andere die Summe der freien Sectoren allen Centriwinkeln von 0°—180° entsprechend gemacht werden kann. Wird diese Scheibe senkrecht in den Gang des intensiven Lichtes eingeschaltet, so kann dadurch von diesem nach Belieben ein Betrag von 50 bis 100 Procent abgeblendet werden. Rotirt die Scheibe mit genügender Geschwindigkeit, so erscheint die Prismenfläche dahinter nicht mehr intermittirend, sondern gleichmässig beleuchtet, und zwar mit einer Intensität, die genau dem Betrage der Abblendung entspricht.[2] Einer der undurchsichtigen Sectoren trägt eine Gradtheilung, an welcher dieser Betrag jeweilig abgelesen werden kann. Die Geschwindigkeit der Rotation ist natürlich, sobald das Bild nur gleichmässig erleuchtet erscheint, vollkommen gleichgiltig und kann dieselbe durch ein kleines Uhrwerk, wie man es für stroboskopische Scheiben verwendet oder auch durch die Hand direct bewirkt werden.

---

[1] Vergl. Hammerl, Elektrotechn. Zeitschr. IV, 262.

[2] Die Richtigkeit dieser Methode ist bereits durch vielfache Messungen erprobt und geht auch aus den später folgenden Zahlen hervor.

Da man selbst bei mässigen Dimensionen der Scheibe leicht auf $^1/_{20}{}^\circ$ genau einstellt, so wird auch bei einer Abblendung bis auf dreimal 5° der Einstellungsfehler noch unter ein Procent betragen.

Zur Verwendung der dritten Methode ist das Ritchie'sche Prisma um eine verticale Axe drehbar, die durch seine vordere Kante hindurchgeht und mit der Axe eines horizontalen Theilkreises zusammenfällt, an welchem die Drehungen des Prismas abgelesen werden können. In der normalen Stellung des letzteren, sieht das Auge gegen die Kante durch eine geschwärzte Röhre, deren Richtung den Prismenwinkel halbirt. Die beiden Lichtquellen befinden sich in einer Geraden, die durch die Kante hindurchsetzt und gegen die Prismenflächen symmetrisch liegt, so dass beide unter gleicher Incidenz von 45° getroffen werden. Dreht man nun das Prisma um seine Axe, so wächst der Incidenzwinkel auf der einen Seite und vermindert sich auf der anderen, so dass die Beleuchtungen sich beiderseits in entgegengesetztem Sinne ändern; dadurch wird eine verhältnissmässig sichere und — was bei photometrischen Methoden sehr wichtig ist — wenig ermüdende Einstellung ermöglicht.

Die eigentliche Messung wird durch diese Drehung des Prismas gemacht; das Gesichtsfeld des Beobachters besteht dabei lediglich aus zwei scharf aneinanderstossenden Halbkreisen, deren Intensitäten sich gleichzeitig im entgegengesetzten Sinne verändern, so dass man dabei von einem sehr fatalen Umstande befreit ist, der z. B. das Bunsen'sche Photometer trifft. Bei diesem muss entweder eines der Lichter während der Messung verschoben werden, was bekanntlich sehr zu vermeiden ist, oder es muss der Beobachter mit dem Kopfe den Verschiebungen des Papierschirmes folgen. Bei dieser Art der Messung ist aber die Gefahr so gross, dass man bei wiederholten Einstellungen sich unwillkürlich mehr nach der Lage des Kopfes als nach der Intensität der Beleuchtung richtet.

Würden die Prismenflächen gar nicht spiegelnd reflectiren und wäre die Intensität des diffusen Lichtes vom Ausstrahlungswinkel unabhängig, so wäre der Effect der Drehung des Prismas durch die Tangente des Drehungswinkels gegeben. Da diese beiden Bedingungen aber nicht zutreffen, namentlich die spiegelnde

Reflexion bei kleiner Incidenz sehr merkbar ist, so wird eine einmalige Calibrirung des Instrumentes für den Werth der Drehungen nothwendig. Zu diesem Zwecke stellt man zwei Lichtquellen gleicher Intensität beiderseits auf; sind die Entfernungen vom Prisma gleich, so muss letzteres in seiner Normallage an beiden Seitenflächen gleich hell erscheinen. Nun rückt man das eine Licht in eine bekannte grössere Entfernung und ermittelt den Drehungswinkel, der nothwendig ist, um wieder gleiche Helligkeit zu erzielen. Dasselbe macht man mit einer dritten, vierten u. s. f. Entfernung, bis man eine genügende Anzahl der den Drehungswinkeln 0—40° (weiter kann man füglich nicht gehen) entsprechenden Werthe ermittelt hat, um daraus mit genügender Genauigkeit eine Curve oder Tabelle entwerfen zu können.

Um für die folgenden Sonnenbeobachtungen eine Kritik der Genauigkeit zu ermöglichen, theile ich hier die für meinen Apparat giltige Tabelle mit. Unter δ sind die Drehungswinkel angegeben, und unter k das Intensitätsverhältniss zweier Lichter, die sich gleich weit vom Prisma befinden und bei dem betreffenden Winkel eine gleiche Beleuchtung erzeugen.

δ	k	δ	k
0°	1·0	27°	2·90
3	1·1	28	3·10
5	1·2	29	3·40
8	1·4	30	3·65
10	1·5	31	3·95
13	1·6	32	4·40
15	1·7	33	4·90
17	1·8	34	5·45
20	1·95	35	6·05
21	2·00	36	7·05
22	2·15	37	8·15
23	2 25	38	10·00
24	2·40	39	12·20
25	2·55	40	15·80
26	2·70		

Wie man sieht, wächst der Werth eines Grades, sehr schnell mit der absoluten Grösse der Drehung, es bedeutet dies aber

nicht etwa eine verminderte Empfindlichkeit bei schieferer Stellung des Prismas, sondern es rührt dies daher, dass in dieser Lage der Wechsel der Beleuchtung, wie natürlich, ein viel rascherer ist; diesem Umstande entsprechend, stellt man aber auch viel schärfer ein, so dass die Fehlergrenzen bei allen Stellungen die gleichen sind. Die Fehler der Einstellung sind schliesslich immer nur durch die Empfindlichkeitsgrenze des Auges für Intensitätsunterschiede bedingt.

Durch die Drehbarkeit des Prismas ist man demnach im Stande, die Intensität des stärkeren Lichtesnoch mit Leichtigkeit auf $^1/_{10}$ zu reduciren.

Fassen wir den Effect der Combinirung dieser drei Methoden auf die Photometrie irdischer, starker Lichtquellen zusammen, so ergibt sich Folgendes:

Durch Anwendung der rotirenden Scheibe kann die Intensität bis auf $^1/_{40}$ herabgemindert werden, was einem Öffnungswinkel von dreimal 3° entspricht, ohne dass der Einstellungsfehler ein nennenswerther wird; durch die Drehung des Prismas wird nochmals eine Schwächung auf $^1/_{10}$ erzielt, so dass man schliesslich nur $^1/_{400}$ der ursprünglichen Intensität zu äquilibriren braucht. Kann man also z. B. mit einem Bunsenphotometer unter gegebenen Bedingungen noch ein Licht von 100 Kerzen messen, so gestattet die hier besprochene Combination unter Benützung der gleichen Distanzen noch eine Messung von 40.000 Kerzen.

Hat man einen Raum von 5 Metern zur Verfügung und stellt die Normalkerze in die noch ganz zulässige Distanz von $^1/_3$ Meter, das zu messende Licht in die Distanz von 4 Metern, so kann letzteres noch, wenn es eine Helligkeit von 57.600 Kerzen hat, gemessen werden, ohne dass die Einschaltung von Zwischenlichtern nothwendig wäre. Damit dürfte aber auch allen Anforderungen der Praxis in dieser Hinsicht genügt werden.

Bei einer directen Vergleichung zweier so verschieden intensiver Lichtquellen fällt natürlich der Unterschied in der Farbe schwer ins Gewicht. Man hat es oft als einen Vorzug der Methode der Zwischenschaltung von Lichtquellen angesehen, dass dabei der Farbenunterschied ein nicht so auffallender und die Sicherheit der Einstellung daher eine grössere ist. Allein das scheint mir auf einem Irrthume zu beruhen; ich glaube, dass man solcher-

weise den Fehler nur in einzelne Theile zerlegt, die man im schliesslichen Resultate alle summirt. Es wurde desshalb bei den folgenden Messungen von einer heterochromen Photometrie ganz abgesehen und durch Einschaltung absorbirender Medien zwischen Auge und Prisma dafür gesorgt, dass wenigstens annähernd gleiche Farben mit einander zur Vergleichung kamen. Dreierlei farbige Medien wurden benutzt: für Roth das gewöhnliche Überfangglas (Kupfer), für Grün ein Glas, das nur Strahlen zwischen *D* und *F* durchliess und für Blau eine Lösung von Kupferoxydammoniak mit möglichst intensiver Färbung.

Bevor ich die eigentlichen Messungen mittheile, will ich noch Einiges über die Genauigkeit derselben erwähnen. Vergleicht man nur schwache Lichtquellen mit einander, etwa eine Gasflamme mit einer Kerze, so ist die Genauigkeit der des Bunsenphotometers mindestens gleich. Aus zahlreichen Messungen hat sich ergeben, dass die einzelnen Einstellungen für weisses Licht nicht mehr als $2^0/_0$ bis $3^0/_0$ von einander abweichen und das entspricht eben der Empfindlichkeit des Auges bei mässiger Lichtstärke.

Messungen an einem Siemens'schen Regenerativbrenner von 1000 Kerzen und an einer elektrischen Lampe von circa 10.000 Kerzen haben unter Anwendung färbiger Gläser nur eine Übereinstimmung der einzelnen Einstellungen bis auf $4^0/_0$ ergeben; das rührt zum Theil daher, dass bei grösserer absoluter Intensität die Empfindlichkeit des Auges abnimmt, zum Theil aber ist es wohl eine Folge der Unmöglichkeit, das Auge in der Nähe so intensiver Lichtquellen ohne ganz besondere Vorsichtsmassregeln vor der Einwirkung derselben zu schützen. Es sei auch gleich erwähnt, dass bei den Messungen der Sonne leider kaum die nöthigsten Vorkehrungen zum Abblenden des Nebenlichtes und zum sonstigen Schutze der Augen getroffen werden konnten. Bei der Beobachtung der Sonne im monochromatischen Licht war die Genauigkeit keine wesentlich geringere mehr; wie die nachfolgenden Zahlen zeigen werden, differirten die einzelnen Einstellungen auch nur um etwa $4^0/_0$ bis $5^0/_0$.

Ich theile nun die Resultate der einzelnen Beobachtungen mit. Dieselben wurden nur an ganz wolkenlosen Tagen und bei möglichst klarem Himmel gemacht; letztere Bedingung ist in einer grossen Stadt freilich nur selten und niemals vollkommen erfüllt.

A. Beobachtung vom 20. December 1885, 12^h-1^h.

Der Himmel war anscheinend ganz klar. Es konnte das Sonnenlicht direct mit einer englischen Normalkerze (45 Mm. Flammenhöhe) verglichen werden. Die Strahlen der Sonne fielen unmittelbar auf das Prisma, dessen Axe entsprechend schief gestellt wurde. Unter φ ist der Centriwinkel angegeben, der dem offenen Theil der rotirenden Scheibe entsprach, unter δ die Distanz der Normalkerze vom Prisma in Centimetern, unter α die Drehungswinkel des Prismas bei den einzelnen Einstellungen und unter J die daraus resultirende Intensität der Sonne in Meterkerzen.

a) Roth.

φ	δ	α	J
15°	18·0	$35^1/_4$	4760
		$35^1/_4$	
		$35^1/_2$	
		$35^1/_4$	

b) Grün.

φ	δ	α	J
15°	12·5	37	12600
		$36^3/_4$	
		37	
		37	

B. Beobachtung vom 19. Mai 1886, 12^h-1^h. Himmel tiefblau.

Zur Sommerszeit ist die Intensität der Strahlung eine so bedeutende, dass eine directe Vergleichung mit der Normalkerze ohne Überschreitung der zulässigen Distanzen nicht mehr möglich ist; es musste desshalb ein Argandbrenner zu Hilfe genommen werden. Auch ist der Sonnenstand ein so hoher, dass es nöthig wird, das Licht durch ein total reflectirendes Prisma auf das Photometer zu werfen. Dabei erleidet es durch doppelte Reflexion einen Intensitätsverlust, der sich aus den Formeln Fresnel's entnehmen lässt, ohne dass es nöthig wäre, den Incidenzwinkel genau zu messen. Es ändert sich nämlich dieser Verlust bei Incidenzen von 0°—30° nur ganz wenig und betrug bei den folgenden Ver-

suchen stets 8%; diese Correctur ist an den Zahlen bereits angebracht.

a) Roth.

φ	δ	α	J
15°	30·2	34 1/4	13630
		34	
		34 1/4	

b) Roth.

φ	δ	α	J
9°	30·2	29 1/2	13770
		29 3/4	
		29 1/4	

c) Roth.

φ	δ	α	J
15°	19·4	23 1/4	13800
		23	
		23	

Bei diesen Versuchen wurde die Intensität des Argandbrenners gleich 9·12 Kerzen für Roth gefunden. Man sieht aus Vergleichung mit der vorhergehenden Messung, dass die Sonnenintensität im Sommer eine viel bedeutendere ist, als im Winter.

C. Beobachtung vom 26. Mai 1886, 12—1^h^. Der Himmel war rein, hatte aber eine weisslichere Farbe als bei *B.*

a) Roth.

φ	δ	α	J
15°	12·5	13	18040
		13	
		12 1/2	

b) Grün.

φ	δ	α	J
15°	12·5	32 1/2	55700
		32 3/4	
		33	

Die Intensität der Gasflamme betrug für Roth 6·8 und für Grün 7·0 Kerzen.

D. Eine weitere Beobachtungsreihe wurde am 27. Mai 1886, 12^h—1^h angestellt, von der hier nur die Resultate folgen sollen.

	Roth	Grün	Blau	φ	δ
a)	18750	—	—	15°	25·0
b)	18360	54500	122300	15	14·0
c)	17970	56900	127400	30	14·0

Man sieht, dass die bei verschiedenem φ und δ gewonnenen Resultate innerhalb der natürlichen Fehlergrenzen mit einander übereinstimmen, wie auch die folgenden Versuche zeigen.

E. Beobachtung vom 2. Juni 1886, 12^h.

	Roth	Grün	Blau	φ	δ
a)	11270	42550	—	9°	39·0
b)	11250	43100	118800	9	18·0
c)	10800	41900	—	15	18·0

F) Beobachtung vom 2. Juni 1886, 1^h.

	Roth	Grün	Blau	φ	δ
a)	12660	48800	—	24°	18·0
b)	13160	—	—	30	18·0
c)	12940	—	—	36	18·0

Diese Versuche zeigen, dass sowohl die absolute Intensität als die spectrale Zusammensetzung des Sonnenlichtes von Tag zu Tag sehr variiren, auch wenn man nur möglichst reine Tage in Rücksicht zieht, ein Resultat, das schon aus der verschiedenen Färbung des Himmels an klaren Tagen folgt.

Wenn wir für die mittleren Partien des Spectrums die durchschnittliche Intensität gleich 50000 Meter-Kerzen setzen, so finden wir unter Berücksichtung der Entfernung der Sonne, dass letztere in ihrer Wirkung durch 10^{27} Normalkerzen ersetzt würde. Diess gilt eigentlich für grünes Licht und bietet für das Weiss nur einen ungefähren Massstab; auch ist dabei auf die Absorption in der Atmosphäre keine Rücksicht genommen; die wirkliche Sonnenintensität muss demnach noch viel bedeutender sein.

Was die specifische Helligkeit der Sonne anlangt, so ergibt sich dieselbe aus obiger Zahl und der Oberfläche; man findet, dass 1 □Ctm. der Sonnenoberfläche ebenso viel (grünes) Licht

aussendet wie 67000 Normalkerzen. Die Fläche einer Kerzenflamme bei normalem Brennen beträgt circa 4□Ctm. und daraus ergibt sich die specifische Helligkeit der Sonne 270000mal so gross als die einer Normalkerze. Diese Zahlen gelten für den Sommer; aus der Beobachtung vom 20. December würde man die Zahl 67500 erhalten und diese stimmt mit der Angabe Thomson's (53000), die sich auf einen 8. December bezieht, genügend überein, wenn man bedenkt, dass Thomson mit weissem Licht gemessen hat, während hier die Zahlen für die mittlere Partie des Spectrums verwendet wurden.

Nimmt man für einen mittleren Zustand der Atmosphäre die folgenden Intensitäten (in Meterkerzen) der Sonne an:

	Roth	Grün	Blau
Sommer[1]	14000	50000	120000
Winter[1]	4800	12600	—

so ergeben sich als Verhältniss der specifischen Helligkeiten von Sonne und englischer Normalkerze für die einzelnen Farben die Zahlen:

	Roth	Grün	Blau
Sommer......	75600	270000	648000
Winter.......	25900	67500	—

Da im Winter nur eine einzige Beobachtung gemacht werden konnte, so wird man diesen Zahlen kein zu grosses Gewicht beilegen dürfen; leider gestatteten die localen Verhältnisse nicht, während des Sommers bei entsprechend tiefem Sonnenstande zu beobachten.

Die auf 1□Ctm. der Sonnenoberfläche entfallenden Intensitäten sind in Normalkerzen:

	Roth	Grün	Blau
Sommer......	18900	67000	162000
Winter.......	6480	16880	—

[1] Um Mittag.

Über unipolare Induction.

Von Prof. **Franz Exner** u. Dr. **Paul Czermak.**

(Mit 2 Holzschnitten.)

Vor mehreren Jahren[1] wurde von Edlund eine neue Theorie der unipolaren Induction aufgestellt und auf Grund derselben in neuerer Zeit eine Erklärung der atmosphärischen Elektricität gegeben.

Da nun bei letzterer einige Ergebnisse mit der Erfahrung nicht in Einklang zu bringen sind, so schien es von Interesse auch die Theorie der unipolaren Induction experimentell zu prüfen.

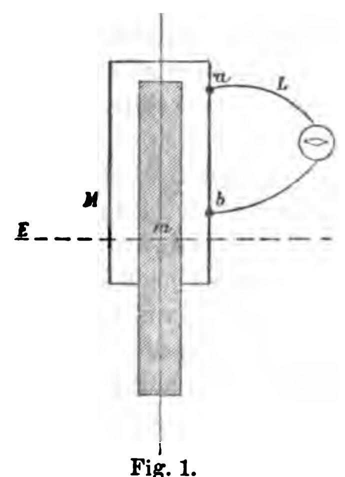


Fig. 1.

Rotirt um einen cylindrischen Magnet *m* ein conaxialer leitender Mantel *M*, so bildet sich nach der Theorie Edlund's an zwei Punkten *a* und *b* desselben, welche nicht in der Äquatorialebene *E* des Magnetes oder symmetrisch zu derselben gelegen sind, eine Potentialdifferenz. Legt man daher an diese Punkte eine fixe Leitung *L* an, so circulirt durch dieselbe ein Inductionsstrom. Der Sitz der erregten elektromotorischen Kraft ist also hier im rotirenden Mantel gelegen.

Das gleiche Ergebniss würde man nach der Ansicht Faraday's erhalten. Alle zwischen *a* und *b* gelangenden Theile

---

[1] Akad. zu Stockholm XVI. Nr. 1 und Ann. d. ch. et phys. (5) vol. XVI, p. 49. 1879.

des Mantels schneiden bei ihrer Rotation die Kraftlinien des Magnetes einfach. Es wird daher eine elektromotorische Kraft inducirt, welche bei angelegter Leitung das Circuliren eines Stromes veranlasst. Die Induction hat ebenfalls ihren Sitz im Mantel.

Der wesentliche Unterschied der beiden Ansichten liegt aber darin, dass nach Edlund die Rotation des Mantels allein, ohne Rücksicht auf die relative Lagenveränderung gegen den Magnet, massgebend ist; dieser daher fix oder in Rotation befindlich sein kann.

Bei Faraday hingegen ist es gerade die relative Rotationsgeschwindigkeit des Mantels gegen den Magnet, welche bewirkt, dass eine gewisse Anzahl von Kraftlinien den Mantel so schneiden, dass eine Induction stattfindet.

Betrachten wir nun den Fall, dass der Mantel mit dem Magnete die gleiche Rotationsgeschwindigkeit besitze. Der auftretende Effect wird wieder nach beiden Theorien der gleiche sein, aber die Art, wie derselbe zu Stande kommt, ist schon merklich verschieden.

Nach Edlund bleibt es ja, wie schon oben bemerkt, gleichgiltig, ob der Magnet fixirt ist oder mitrotirt. Es wird also auch in diesem Falle der Sitz der elektromotorischen Kraft im Mantel sein. Nach der Faraday'schen Ansicht ist es nun aber die angelegte Leitung, welche von den Kraftlinien, die mit dem Magnete mitrotiren, geschnitten wird, und in ihr ist jetzt der Sitz der elektromotorischen Kraft der Induction gelegen, während der mit dem Magnete gleich schnell rotirende Mantel nur als Leitung dient. Da die Zuleitung von ebensoviel Kraftlinien als früher der zwischen *a* und *b* gelegene Theil des Mantels einfach geschnitten wird, während die übrigen Kraftlinien dieselbe eine gerade Anzahl von Malen schneiden und daher wirkungslos sind, so muss auch die Wirkung dieselbe sein wie im früheren Falle.

Das Gleiche lässt sich anwenden auf den Fall, dass man die Leitung direct an den Magnet selbst anlegt. Nach Edlund bildet dann das cylindrische Eisen selbst den, mit dem Magneten gleich rasch rotirenden Mantel und ist Sitz einer elektromotorischen Kraft, welche durch eine entsprechend angelegte Leitung

einen Zweigstrom schickt. Nach Faraday hingegen wird nur in der angelegten Leitung durch das Schneiden der Kraftlinien die Induction zu Stande kommen und der Magnet die Rolle einer Leitung spielen.

In den bisherigen Fällen war der eingetretene Effect der unipolaren Induction immer der gleiche, wenn auch die Ursache desselben nach beiden Theorien eine wesentlich verschiedene ist.

Es soll nun eine dritte Anordnung betrachtet werden, in welcher auch der Effect ein verschiedener sein muss. Ist es dann möglich, diesen Fall experimentell herzustellen, so ist dies ein Experimentum crucis für die beiden Theorien.

Es soll nämlich die im letzten Falle direct an den Magnet angelegte Leitung mit demselben gleich rasch rotiren.

Nach Edlund wird nun der rotirende Leiter ebenfalls Sitz einer elektromotorischen Kraft sein, und da er durch den Magnet leitend geschlossen ist, wird ein Strom circuliren. Würde man noch mehrere solche Leitungen anlegen und mitrotiren lassen, so würde in jeder ein Strom erregt, der durch die Rotationsaxe des Magnetes geschlossen wäre.

Ist jedoch das Schneiden der Kraftlinien Bedingung für die Entstehung der Induction, so wird in diesem Falle in keiner der mitrotirenden Leitungen und ebensowenig im cylindrischen Eisentheile des Magnetes eine elektromotorische Kraft erregt, die zu einem Strome in einer der Leitungen Anlass geben könnte, da die Kraftlinien mitrotiren.

Ist man daher im Stande, eine mit dem Magneten rotirende Leitung mit einem Galvanoskop zu versehen, so ist dies für die Theorie entscheidend.

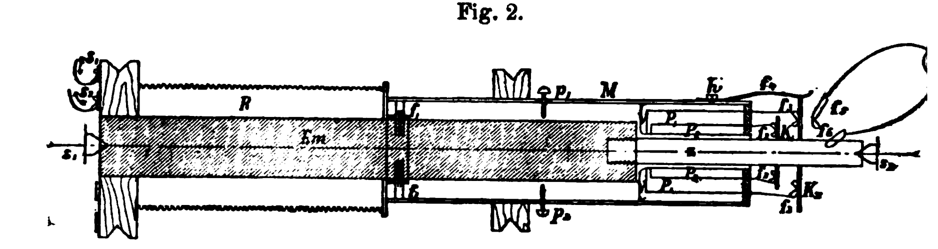
Als ein solches Galvanoskop schien ein Silbervoltameter am geeignetsten. Diess lässt sich leicht anbringen und gestattet, wenn die elektromotorische Kraft der Induction nur gross genug ist und die Wirkung des Stromes genügend lange dauert, sehr genau einen Strom zu messen. Es müssen natürlich zwei Versuche gemacht werden. Bei dem einen muss das Voltameter, welches in der angelegten Leitung eingeschaltet ist, mit derselben in Ruhe bleiben und nur der Magnet rotiren. Hier müsste nach jeder der beiden Theorien eine Silberausscheidung stattfinden, Beim zweiten Versuche muss dann die Leitung sammt dem ein-

geschalteten Voltameter mit dem Magnete mitrotiren. Findet nun auch eine Silberausscheidung statt, so spricht diess für Edlund, ist aber kein Strom nachweisbar, für Faraday.

Bei dem im Nachstehenden beschriebenen Apparate betrug nun, wie Vorversuche an einem Galvanometer zeigten, die elektromotorische Kraft der im fixen Leiter durch den rotirenden Magnet erregten Induction, gegen $\frac{1}{150}$ Volt. Das Voltameter hatte einen Widerstand von beiläufig 3 Ohm. Es wäre also eine Stromstärke von fast 0·003 Ampère zu erwarten gewesen, wodurch in einer halben Stunde über 6 Milligramm Silber ausgeschieden worden wären.

In Wirklichkeit zeigte sich aber gar keine messbare Ausscheidung, denn Silberplatten in Silbernitratlösung so herzustellen, dass dieselben gar keine Polarisation annehmen würden, ist gewiss sehr schwierig und hier genügte schon eine elektromotorische Gegenkraft von $\frac{1}{150}$ Volt, um eine Ausscheidung zu verhindern. Aber gerade dieser Polarisationsstrom gibt ein noch viel empfindlicheres Mittel an die Hand, um nachzuweisen, ob das Voltameter von einem Strome durchflossen wurde oder nicht und in dieser Weise wurden auch die Versuche ausgeführt.

Fig. 2.



Der dabei verwendete Apparat hatte nun folgende Einrichtung. Ein Elektromagnet (Fig. 2) *Em*, vorn mit einem Messingzapfen *z* versehen, konnte durch eine Transmission zwischen zwei Spitzen s_1, s_2 in rasche Rotation versetzt werden. Die Zuleitung des erregenden Stromes geschah über zwei Schleiffedern S_1 S_2, und zwar war es der Strom einer Grammemaschine, welche von einem Gasmotor betrieben wurde, der auch zugleich die Rotation des Elektromagnetes besorgte. Auf die von der Magnetisirungsspirale *R* freie Hälfte des Elektromagnetes war

eine Messingröhre M geschoben, welche man entweder von Aussen während der Magnet rotirte festhalten oder mittels zweier isolirter Schrauben p_1 p_2 mit dem Magnete verbinden konnte. An dem bei der Mitte des Magnetes befindlichen Ende des Messingmantels waren Federn f_1 angebracht, welche gegen den Eisenkern schleiften. Um einen zwischen Messing und Eisen auftretenden Thermostrom so viel als möglich zu vermeiden, schleiften die Messingfedern nicht direct auf dem Eisen, sondern auf einem dicken aufgeschobenen Messingringe.

In dem zwischen dem Zapfen z und dem Mantel gebildeten Raume war das aus zwei concentrischen Glasröhren verfertigte Voltameter V angebracht. Die Silberplatten P_1 und P_2 desselben waren cylindrisch und so nahe als möglich aneinander gebracht. Auf dem aus dem Mantel ragenden Theile des Zapfens z sind nun zwei Messingscheiben K_1 und K_2 aufgeschoben, von denen K_2 isolirt ist. Gegen K_1 schleifen die Federn f_2, die an die eine Silberplatte gelöthet sind, gegen K_2 die mit der anderen Platte verbundenen Federn f_3. Ferner schleift noch vom Mantel aus die um eine Schraube h drehbare Feder f_4 auf der Peripherie der Scheibe K_2.

Die beiden Versuche wurden nun in folgender Weise gemacht. Zuerst wurde durch Anlegen einer Galvanometerleitung, welche in die Federn f_5 und f_6 endigte, bei weggedrehter Feder f_4 untersucht, ob die Silberplatten stromlos waren. War diess nicht der Fall, so wurden dieselben durch Aufschieben der Feder f_4 auf die Scheibe K_2 in sich geschlossen.

(Die Leitung geschieht hier durch den Mantel, über die Federn f_1, den Eisenkern, die Scheibe K_1, über f_2 nach P_2, dann durch die Silberlösung nach P_1 und über die Feder f_3 zu f_4 zurück.)

Waren die Platten stromlos, so wurde zunächst der Mantel an dem Ständer, welcher den ganzen Apparat trug, fixirt und der Elektromagnet in Rotation versetzt. Dadurch wurde das Voltameter infolge des im Mantel inducirten Stromes polarisirt. Nach $\frac{1}{4}$ Minute Ladungszeit wurde die Feder f_4 weggedreht und das Voltameter durch das Galvanometer entladen. Das eine Ende der Galvanometerleitung stand continuirlich im Contacte mit der Platte P_2 durch die Feder f_6, während das andere Ende f_5 unmittelbar nach Öffnen der Feder f_4 an die Scheibe K_2 angelegt wurde; dadurch waren die Voltameterplatten mit dem Galvano-

meter verbunden. Bei diesem Versuche wurde stets ein bedeutender erster Ausschlag beobachtet, der auf eine kleine dauernde Ablenkung herabging, die aber ziemlich rasch mit der abnehmenden Polarisation verschwand.

Da der Ausschlag bei fortgesetzter Rotation bis auf Null herabging, ist der Einfluss eines eventuellen Thermostromes oder einer später zu erwähnenden Induction ausgeschlossen.

Nun wurde der Gegenversuch gemacht. Dazu wurde der Mantel mittels der Schrauben p_1 p_2 an den Magnet geklemmt, so dass das ganze System die gleiche Rotationsgeschwindigkeit besass. Nach $\frac{1}{4}$ Minute Ladungszeit wurde ein Holzstift so gegen den rotirenden Apparat genähert, dass er die Feder f_4 wegschlug und dadurch die Ladung unterbrach, worauf wieder die Voltameterplatten in der obigen Weise mit dem Galvanometer verbunden wurden. Hiebei konnte nie eine Polarisation mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Eine dritte Versuchsanordnung bestand noch darin, dass der Elektromagnet fest gehalten wurde und der Mantel sammt Voltameter in eine gleich grosse, aber der früheren entgegengesetzte, Rotation versetzt wurde.

In diesem Falle kam eine, dem ersten Versuche dem Sinne und der Grösse nach gleiche Ablenkung zu Stande.

Die Resultate der Versuche, welche hauptsächlich nur in qualitativer Hinsicht unternommen wurden, da wegen der Nähe des sehr kräftigen Elektromagnetes und der unhomogenen Astasirung des Galvanometers auf genaue quantitative Resultate verzichtet werden musste, waren folgende.

R und *L* bedeuten die Ausschläge nach rechts oder links, wenn der Strom in der Primärleitung, welche den Magnet erregte, commutirt wurde.

	R	*L*
Mantel fix, Magnet rotirt.	193	130
	205	147
Mantel und Magnet rotiren zusammen.	0·5	2
	0·0	2
Mantel fix, Magnet rotirt.	180	135
	172	147

Galvanometer weniger astasirt.

Mantel fix, Magnet rotirt.	130	160
	117	140
Mantel und Magnet rotiren zusammen........	0	2
	0	1·5
Mantel rotirt, Magnet fix.	146	150
	140	143
	145	140
	140	139
Mantel fix, Magnet rotirt, ...	150	149
	153	154

Die ersten sechs Versuche ergeben als Mittel:

Mantel fix, Magnet rotirt.	164
Mantel und Magnet rotiren zusammen......	1·1

Die anderen 10 Versuche ergeben als Mittel:

Mantel fix, Magnet rotirt.	145
Mantel rotirt, Magnet fix.	143
Mantel und Magnet rotiren zusammen......	0·8

Diese Versuche sprechen somit zu Gunsten der Theorie Faraday's und bestätigen die aus derselben folgenden Consequenzen. So in erster Linie das Mitrotiren der Kraftlinien eines gedrehten Magnetes. Gegen diese Annahme führt Edlund[1] als experimentellen Beweis die Erscheinung an, dass eine bewegliche kleine Magnetnadel in der Nähe eines rotirenden Magnetes ihre Stellung, welche die Richtung der Kraftlinien angibt, nicht ändert.

Dies ist aber nicht stichhältig, da bei einem Magnete, der die Gestalt eines Rotationskörpers besitzt und sich um seine Rotationsaxe, die mit der magnetischen Axe desselben zusammenfällt, dreht, auch die Kraftlinien vollkommen symmetrisch angeordnet sein müssen, daher die Nadel ihre Einstellung behält. Fiele die Rotationsaxe nicht mit der magnetischen zusammen oder wäre der Magnet unsymmetrisch, so würde gewiss eine verschiedene Ablenkung der Nadel auftreten.

---

[1] Exner's Rep. der Phys. Bd. XX. Heft 11. pag. 749.

Ein anderer Einwand[1], welchen Edlund gegen die Faraday'sche Ansicht erhebt und als einen Widerspruch mit der mechanischen Wärmetheorie darstellt, ist auch nicht beweiskräftig, da das beschriebene Experiment sich ebenso exact nach der Faraday'schen Theorie begründen lässt.

Es schliesst sich an den, gleich zu Beginn dieser Arbeit beschriebenen, Versuch (Fig. 1). Rotirt der Mantel M um den ruhenden Magnet m, so wird in der angelegten fixen Leitung ein Inductionstrom circuliren. Um diesen zu erzeugen, wird eine gewisse mechanische Arbeit beim Drehen des Mantels aufgewendet. Wird nun der Magnet auch in Rotation versetzt, so müsste, wenn diess einen Einfluss auf die Induction hätte, sich die Intensität des Inductionsstromes ändern und bei der Rotation des Magnetes eine entsprechende Arbeit geleistet werden. Das Experiment zeigt aber, dass die Intensität ungeändert bleibt, es kann daher die Rotation nicht von Belang sein und beim Drehen des Magnetes keine Arbeit geleistet werden, und diess sei mit der Theorie Faraday's nicht vereinbar.

Nach Faraday wäre diess so zu erklären. Ist v_1 die Rotationsgeschwindigkeit des Magnetes und v_2 die des Mantels, so wird bei gleichzeitiger Rotation beider, sowohl im Mantel, als auch im Leiter ein Theil der elektromotorischen Kraft erregt, welche die Intensität des im Schliessungskreise auftretenden Stromes bedingt. Nun ist die im Theile $a\ b$ des Mantels erregte elektromotorische Kraft proportional der relativen Geschwindigkeit des Magnetes gegen den Mantel also prop. $v_1 - v_2$, während die im fixen Leiter erregte elektromotorische Kraft prop. ist der Rotationsgeschwindigkeit v_1 des Magnetes.

Die Proportionalitätsconstante ist dieselbe, da genau dieselben Kraftlinien, welche den Mantel zwischen a und b schneiden, auch für die Induction im Leiter wirksam sind. Da diese Inductionen einander entgegengesetzt sind, so ist die im Schliessungskreise wirksame elektromotorische Kraft prop. $(v_1 - v_2) - v_1$, also nur abhängig von der Rotationsgeschwindigkeit des Mantels, und der Magnet leistet wirklich keine Arbeit.

Aus diesem Experimente lässt sich daher keine Entscheidung für eine der beiden Theorien treffen.

---

[1] Obige Abhandlung p. 748.

Ebenso findet sich in einer Note[1] von Edlund eine geometrische Überlegung, welche zeigen soll, dass es selbst nicht gleichgiltig ist für die Intensität des inducirten Stromes, ob der Magnet rotirt und der Mantel ruht, oder umgekehrt. Zu diesem Ende wurde die dritte Versuchsanordnung getroffen und konnte ein nennenswerther Unterschied nicht constatirt werden

Gegen die in dieser Arbeit ausgeführten Experimente, welche zu Gunsten der Faraday'schen Theorie sprechen, könnte ein Bedenken erhoben werden, nämlich dass bei der Entladung der Voltameterplatten in der angelegten Galvanometerleitung noch etwas inducirt werden könnte, da die Rotation und der Magnetismus nicht aufgehoben wurden. Abgesehen davon, dass ja gerade bei dem entscheidenden Versuche kein Ausschlag auftrat, so wurde doch noch genauer untersucht, ob diese Induction von Einfluss sein könnte. Es können nämlich nur jene Kraftlinien, welche zwischen den Federn f_5 und f_6 heraustretend die fixe Leitung schneiden, in Betracht kommen. Um diesen Bruchtheil mit der totalen im Mantel auftretenden Induction zu vergleichen, wurde bei fixirtem Mantel der ganze Inductionsstrom durch das Galvanometer geschickt, indem die Leitung direct an den Mantel und den Messingzapfen z angelegt wurde. Dann wurde nach Verbindung der Scheibe K_2 mit dem Zapfen das früher an den Mantel gelegte Leitungsende an diese Scheibe angelegt. Diese Messung ergab das Verhältniss von 215 zu 1. Da nun die im Mantel inducirte elektromotorische Kraft $\frac{1}{150}$ Volt. betrug, so wäre die hier in Betracht kommende schädliche elektromotorische Kraft kleiner als $\frac{1}{30000}$ Volt. und diese käme in einem Schliessungskreise von über 3 Ohm Widerstand zur Geltung. Man kann daher mit Recht diesen Einfluss ausser Acht lassen.

Durch diese Versuche sind daher die schon an anderer Stelle[2] geäusserten Bedenken gegen die Edlund'sche Theorie bestätigt und erweist sich auch die auf dieser Theorie aufgebaute Ansicht über die athmosphärische Elektricität als unhaltbar. Die Luft, welche hier die Stelle des leitenden Mantels über-

---

[1] Note sur la théorie de l'induction unipolaire. Acad. Roy. de sc. Stockholm 1885.

[2] F. Exner. Wiener Sitz.-Ber. Bd. 93. pag. 222 (1886).

nehmen soll, rotirt mit dem Erdkörper und es könnte nur bei einem Unterschiede der Rotationsgeschwindigkeiten derselben gegeneinander eine Induction durch die Pole der Erde stattfinden.

Eben nach Abschluss dieser Arbeit erschien von E. Hoppe in Wiedemann's Annalen eine denselben Stoff behandelnde Arbeit, jedoch ist dieselbe in Hinsicht eines anderen Widerspruches der Edlund'schen Theorie mit der Faraday's unternommen worden und ist auch die Methode der Untersuchung eine andere. Da die Ergebnisse mit den hier gefundenen ganz übereinstimmen, so bilden beide Untersuchungen eine sehr erwünschte Ergänzung für einander.

Phys. Cab. Univ. Wien.

Nachschrift: Durch eine freundliche briefliche Mittheilung des Autors erhalten wir soeben Kenntniss von dem Inhalte einer jüngst (leider nur russisch) erschienenen Abhandlung Schwedoff's [1], in welcher derselbe auf rein theoretischem Wege die Unhaltbarkeit der Edlund'schen Theorie der unipolaren Induction nachweist.

[1] Journ. d. russ. ph.-ch. Ges. 1886.

Über die Abel'schen Integrale dritter Gattung, welche zu singularitätenfreien ebenen algebraischen Curven gehören.

Von Dr. Georg Pick,
Privatdocent an der deutschen Universität zu Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1886.)

Im Anschlusse an eine vor Kurzem veröffentlichte Mittheilung[1] möchte ich im Folgenden zeigen, wie man für jede beliebig gegebene singularitätenfreie ebene Curve ein Integral dritter Gattung explicite aufstellen kann, welches in vieler Beziehung vor allen anderen auf den Namen eines Normalintegrals Anspruch besitzt. Man darf dasselbe als Ausgangspunkt für die Auffindung derjenigen Functionen ansehen, welche das Jacobi'sche Umkehrproblem in einer Form lösen, welche der Darstellung des algebraischen Gebildes als ebener Curve zunächst angepasst ist. In allen jenen Fällen, wo diese Darstellung eine ausgezeichnete Beziehung[2] zu dem Gebilde besitzt, gewinnt das aufzustellende Normalintegral auch eine allgemeine Bedeutung für die Durchführung des Umkehrproblems.

Es sei

$$f(x_1, x_2, x_3) \equiv a_x^n \equiv b_x^n = 0$$

die Gleichung einer Curve n^{ter} Ordnung ohne Doppelpunkte. Die zu lösende Aufgabe verlangt zunächst die allgemeine Form anzugeben, unter welcher ein Integral dritter Gattung mit den Grenzen x und y, und den Unstetigkeitspunkten x' und y' enthalten ist[3]

---

[1] „Zur Theorie der etc. ellipt. Functionen", Juni-Heft.

[2] Als solche könnte man sogar schon die vorausgesetzte Freiheit der Curve von Singularitäten ansehen.

[3] Hier wird wie überhaupt im Folgenden ein Punkt mit den Coordinaten z_1, z_2, z_3 kurz z genannt, und entsprechend für $\varphi(z_1, z_2, z_3)$ einfach $\varphi(z)$ geschrieben.

des Mantels schneiden bei ihrer Rotation die Kraftlinien des Magnetes einfach. Es wird daher eine elektromotorische Kraft inducirt, welche bei angelegter Leitung das Circuliren eines Stromes veranlasst. Die Induction hat ebenfalls ihren Sitz im Mantel.

Der wesentliche Unterschied der beiden Ansichten liegt aber darin, dass nach Edlund die Rotation des Mantels allein, ohne Rücksicht auf die relative Lagenveränderung gegen den Magnet, massgebend ist; dieser daher fix oder in Rotation befindlich sein kann.

Bei Faraday hingegen ist es gerade die relative Rotationsgeschwindigkeit des Mantels gegen den Magnet, welche bewirkt, dass eine gewisse Anzahl von Kraftlinien den Mantel so schneiden, dass eine Induction stattfindet.

Betrachten wir nun den Fall, dass der Mantel mit dem Magnete die gleiche Rotationsgeschwindigkeit besitze. Der auftretende Effect wird wieder nach beiden Theorien der gleiche sein, aber die Art, wie derselbe zu Stande kommt, ist schon merklich verschieden.

Nach Edlund bleibt es ja, wie schon oben bemerkt, gleichgiltig, ob der Magnet fixirt ist oder mitrotirt. Es wird also auch in diesem Falle der Sitz der elektromotorischen Kraft im Mantel sein. Nach der Faraday'schen Ansicht ist es nun aber die angelegte Leitung, welche von den Kraftlinien, die mit dem Magnete mitrotiren, geschnitten wird, und in ihr ist jetzt der Sitz der elektromotorischen Kraft der Induction gelegen, während der mit dem Magnete gleich schnell rotirende Mantel nur als Leitung dient. Da die Zuleitung von ebensoviel Kraftlinien als früher der zwischen *a* und *b* gelegene Theil des Mantels einfach geschnitten wird, während die übrigen Kraftlinien dieselbe eine gerade Anzahl von Malen schneiden und daher wirkungslos sind, so muss auch die Wirkung dieselbe sein wie im früheren Falle.

Das Gleiche lässt sich anwenden auf den Fall, dass man die Leitung direct an den Magnet selbst anlegt. Nach Edlund bildet dann das cylindrische Eisen selbst den, mit dem Magneten gleich rasch rotirenden Mantel und ist Sitz einer elektromotorischen Kraft, welche durch eine entsprechend angelegte Leitung

einen Zweigstrom schickt. Nach Faraday hingegen wird nur in der angelegten Leitung durch das Schneiden der Kraftlinien die Induction zu Stande kommen und der Magnet die Rolle einer Leitung spielen.

In den bisherigen Fällen war der eingetretene Effect der unipolaren Induction immer der gleiche, wenn auch die Ursache desselben nach beiden Theorien eine wesentlich verschiedene ist.

Es soll nun eine dritte Anordnung betrachtet werden, in welcher auch der Effect ein verschiedener sein muss. Ist es dann möglich, diesen Fall experimentell herzustellen, so ist dies ein Experimentum crucis für die beiden Theorien.

Es soll nämlich die im letzten Falle direct an den Magnet angelegte Leitung mit demselben gleich rasch rotiren.

Nach Edlund wird nun der rotirende Leiter ebenfalls Sitz einer elektromotorischen Kraft sein, und da er durch den Magnet leitend geschlossen ist, wird ein Strom circuliren. Würde man noch mehrere solche Leitungen anlegen und mitrotiren lassen, so würde in jeder ein Strom erregt, der durch die Rotationsaxe des Magnetes geschlossen wäre.

Ist jedoch das Schneiden der Kraftlinien Bedingung für die Entstehung der Induction, so wird in diesem Falle in keiner der mitrotirenden Leitungen und ebensowenig im cylindrischen Eisentheile des Magnetes eine elektromotorische Kraft erregt, die zu einem Strome in einer der Leitungen Anlass geben könnte, da die Kraftlinien mitrotiren.

Ist man daher im Stande, eine mit dem Magneten rotirende Leitung mit einem Galvanoskop zu versehen, so ist dies für die Theorie entscheidend.

Als ein solches Galvanoskop schien ein Silbervoltameter am geeignetsten. Diess lässt sich leicht anbringen und gestattet, wenn die elektromotorische Kraft der Induction nur gross genug ist und die Wirkung des Stromes genügend lange dauert, sehr genau einen Strom zu messen. Es müssen natürlich zwei Versuche gemacht werden. Bei dem einen muss das Voltameter, welches in der angelegten Leitung eingeschaltet ist, mit derselben in Ruhe bleiben und nur der Magnet rotiren. Hier müsste nach jeder der beiden Theorien eine Silberausscheidung stattfinden, Beim zweiten Versuche muss dann die Leitung sammt dem ein-

muss. Die ganz elementare Durchführung der durch diese Bedingung geforderten Entwicklung führt zur eindeutigen Bestimmung der Verhältnisse der bisher unbestimmt gebliebenen Coëfficienten. Fügen wir jetzt noch die weitere Bedingung hinzu, dass die Coëfficienten der logarithmischen Glieder in der Entwicklung um die Unstetigkeitsstellen $=\pm 1$ seien, so ist $F(h;\ z;\ z')$ völlig bestimmt und infolge dessen auch das gesammte Integral.

Wir wollen dasselbe nun mit $Q^{x'y'}_{xy}$ bezeichnen; es ist

$$Q^{x'y'}_{xy} = \int_y^x \int_{y'}^{x'} \frac{(kzdz)}{a\ a_z^{n-1}} \cdot \frac{(k'z'dz')}{a_{k'}\, a_{z'}^{n-1}} \times \tag{I}$$

$$\times \frac{\sum\limits_{\lambda=1}^{n} a_h a_z^{\lambda-1}\, a_{z'}^{n-\lambda} . b_h\, b_z^{n-\lambda}\, b_{z'}^{n-\lambda} - \sum\limits_{\mu=1}^{n-1} a_h^2\, a^{\mu-1}\, a_{z'}^{n-\mu-1} . b_z^{n-\mu}\, b_{z'}^{\mu}}{n.(hzz')^2}$$

und es besteht die Identität;

$$Q^{xy}_{x'y'} = Q^{x'y'}_{xy}. \tag{1}$$

Von dem gefundenen „Normalintegral" ausgehend, gewinnen wir leicht Übersicht über sämmtliche mögliche Integrale dritter Gattung. Sie gehen aus jenem hervor durch Addition einer willkürlichen bilinearen homogenen Function der zwischen den Grenzen x und y einerseits, zwischen x' und y' anderseits genommenen Integrale erster Gattung, oder, was dasselbe ist, durch Addition des Doppelintegrals

$$\int_y^x \int_{y'}^{x'} \frac{(kzdz)}{a_k\, a_z^{n-1}} \cdot \frac{(k'z'dz')}{a_{k'}\, a_{z'}^{n-1}} . \varphi(z;\ z'),$$

worin $\varphi(z;\ z')$ eine willkürliche ganze in jeder der Variablenreihen z und z' homogene Function $(n-3)^{\text{ten}}$ Grades bedeutet. Wünscht man auch dem neuen Integral die Eigenschaft der directen Vertauschbarkeit von Grenzen und Unstetigkeitspunkten zu erhalten, so ist $\varphi(z;\ z')$ der Bedingung

$$\varphi(z';\ z) = \varphi(z;\ z')$$

zu unterwerfen.

Man kann ausserdem auf sehr verschiedene Weise auch dem neuen Integrale die Covarianteneigenschaft sichern, indem man $\varphi(z; z')$ als Covariante der Grundform vom Grade 2 in den Coëfficienten derselben wählt. Allein es folgt aus dem Umstande, dass die oben gestellten Forderungen zur eindeutigen Bestimmung von $Q_{xy}^{x'y'}$ geführt haben, dass eine solche Auswahl von $\varphi(z; z')$ nicht mehr derart möglich ist, dass diese Function auch zugleich ganz in den Coëfficienten der Curve wird, ohne identisch zu verschwinden.

Hiedurch ist die ausgezeichnete Stellung charakterisirt, welche $Q_{xy}^{x'y'}$ allen andern Integralen dritter Gattung gegenüber einnimmt.[1]

Zum Schlusse sei noch die Bemerkung gestattet, dass $Q_{xy}^{x'y'}$ sofort überzählige in den Doppelpunkten der Grundcurve gelegene Unstetigkeiten gewinnt, wenn der Curve solche Singularitäten ertheilt werden. Es existirt aber auch in diesem Falle im Grunde genommen nicht mehr bloss eine einzige Grundform, resp. es sind dann die Coëfficienten der Grundform nicht mehr die letzten rational bekannten Elemente. Wird man diesem Sachverhalt gerecht, so gelangt man auch da zu einem ausgezeichneten „Normalintegral" dritter Gattung.

Ich behalte mir vor, auf diesen Gegenstand demnächst zurückzukommen.

---

[1] Vergl. F. Klein, „Über hyperelliptische Sigmafunctionen" Math. Ann. Bd. XXVII, insbes. S. 445.

Zur Theorie der binomischen Integrale.

Von Dr. Georg Pick,
Privatdocent an der deutschen Universität zu Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1886.)

Mit dem Namen „binomische Integrale" hat man[1] sich erlaubt alle solchen Abel'schen Integrale zu bezeichnen, welche die n^{te} Wurzel aus einer beliebigen rationalen Function der unabhängig Veränderlichen als Irrationalität enthalten. In der eben citirten Abhandlung sind die einfachsten Bestandtheile eines solchen Integrals, nämlich die Integrale der ersten, zweiten und dritten Gattung im Riemann'schen Sinne, aufgestellt.

Im Folgenden soll nun eine Ergänzung zu den dort enthaltenen Entwicklungen gegeben werden, welche sich insbesondere auf die Integrale der dritten Gattung bezieht, und im Wesentlichen darauf hinausläuft, eine Function aufzustellen, welche das wahre Normalintegral dritter Gattung genannt werden darf.

Mit zwei vor Kurzem in diesen Sitzungsberichten abgedruckten Mittheilungen[2] steht die folgende Notiz in naher Beziehung.

1.

Die in der oben citirten Abhandlung verwendeten Bezeichnungen sollen zunächst durch Einführung homogener Schreibweise modificirt werden. Es seien x_1, x_2 zwei Veränderliche, $f(x_1, x_2)$ eine rationale homogene Function, deren Grad durch die positive ganze Zahl n theilbar ist. Die zu Grunde zu legende Irrationalität ist dann

$$\sqrt[n]{f(x_1, x_2)},$$

---

[1] S. Pick u. Ungar, „Grundzüge etc.", Sitzungsb. d. k. Akad. der Wissensch., Bd. LXXXII.

[2] „Zur Theorie der etc. ellipt. Functionen", Juni-Heft; „Über die Abel'schen Integrale etc." hier vorangehend.

und es ist offenbar, dass bei Rückkehr zur nicht homogenen Schreibweise ($x_2 = 1$) die n^{te} Wurzel aus einer ganz beliebigen rationalen Function einer Veränderlichen (x_1) zum Vorschein kommt.

Wir wollen voraussetzen, dass $\sqrt[n]{f(x_1, x_2)}$ nicht schon zu einer niedrigeren als der n^{ten} Potenz erhoben eine rationale Function ergibt.

Aus der Grösse

$$(\sqrt[n]{f(x)})^k,$$ [1]

wo k irgend eine ganze Zahl bedeutet, leiten wir die irrationale ganze homogene Function

$$s_k(x) = s_k(x_1, x_2)$$

ab, indem wir bestimmen, dass erstens der Quotient

$$\frac{(\sqrt[n]{f(x)})^k}{s_k(x)}$$

eine rationale (homogene) Function von x_1, x_2 sei und dass zweitens die ganze rationale Function

$$(s_k(x))^n$$

keinen Linearfactor in der n^{ten} oder einer höheren Potenz enthalte. Es sind hiedurch nur n wesentlich verschiedene Grössen s (bis auf constante Factoren) bestimmt. etwa

$$s_0, s_1, \ldots s_{n-1}, \qquad 1)$$

weil allgemein s_{k+n} mit s_k übereinstimmt. s_0 ist eine Constante; die übrigen Functionen der Reihe 1) sind nach dem, was über den Grad von $f(x)$ vorausgesetzt worden ist, von ganzzahligem positivem Grade. Es sei μ_k der Grad von $s_k(x)$, so dass also

$$\mu_0 = 0,$$

die übrigen μ_k (wo k nicht durch n theilbar ist)

$$\geqq 1$$

sind.

---

[1] Es soll der Kürze halber für $f(x_1, x_2)$ einfach $f(x)$ geschrieben werden.

Die Producte

$$s_k(x)\,.\,s_{n-k}(x) = f_k(x) = f_{n-k}(x)$$

sind ganze rationale homogene Functionen von x_1, x_2 und nach dem Vorangegangenen bis auf constante Factoren völlig bestimmt. Diese noch willkürlichen Factoren denken wir für die Folge auf irgend welche Weise ein für allemal fixirt.

Es muss hier ausdrücklich bemerkt werden, dass die Grössen s_k und f_k aus $\sqrt[n]{f(x)}$ durch ausschliesslich rationale Operationen hergeleitet werden können.

Das allgemeinste Integral erster Gattung lässt sich mit Anwendung der eingeführten Bezeichnungsweisen folgendermassen schreiben:

$$u = \int_y^x (zdz)\,.\,\sum_{k=1}^{n-1} \frac{\varphi_k(z)}{s_k(z)}.$$

Es bedeutet dabei $\varphi_k(z)$ die Null oder eine willkürliche ganze rationale homogene Function der Variablen z_1, z_2 vom (μ_k-2)ten Grade, je nachdem $\mu_k = 1$ oder >1 ist. (zdz) ist in bekannter Weise für $z_1dz_2 - z_2dz_1$ geschrieben; die Bezeichnung der Grenzen enthält eine selbstverständliche Abkürzung.

Die Anzahl linear unabhängiger Integrale erster Gattung oder das Geschlecht ist gegeben durch

$$p = \sum_{k=1}^{n-1} (\mu_k - 1). \qquad 4)$$

2.

Wir wenden uns nun zur Aufstellung des Integrals dritter Gattung. Es seien x, y die Grenzen, x', y' die Unstetigkeitspunkte eines solchen.

Dasselbe ist dann jedenfalls unter der Form

$$\int_y^x\int_{y'}^{x'} \frac{(zdz)\,.\,(z'dz')}{(zz')^2}\,.\,\Phi(z;\,z')$$

enthalten, wenn $\Phi(z; z')$ eine in $z_1, z_2, \sqrt[n]{f(z)}; z_1', z_2', \sqrt[n]{f(z')}$ rationale Function bedeutet, welche in jeder der beiden Variablenreihen $z_1, z_2; z_1', z_2'$ homogen und vom 0ten Grade ist. Wir werden diese Function vor allem so zu bestimmen haben, dass das Integral endlich bleibt, ausgenommen wenn einer der Werthe x, y mit einem der Werthe x', y' bei gehöriger Übereinstimmung der zugehörigen Irrationalitäten zusammenfällt. Ferner wird darauf zu achten sein, dass nicht schon nach Ausführung nur einer von den beiden Integrationen ein logarithmisches Glied auftritt.

Dieser letzteren Bedingung wird, wie unmittelbar zu sehen ist, jedenfalls Genüge geleistet, wenn $\Phi(z; z')$ durch die Forderung

$$\Phi(z'; z) = \Phi(z; z')$$

beschränkt wird. Das Integral gewinnt hiermit die Eigenschaft, dass sich seine Grenzen und Unstetigkeitspunkte ohne Werthänderung desselben vertauschen lassen.

Um eine bequeme Schreibweise für die Function $\Phi(z; z')$ zu gewinnen, welche als die einfachste das gestellte Problem realisirt, werde mit

$$f_k(z; z')$$

die μ_{n-k}te Polare des Punktes z' in Bezug auf die Form $f_k(z)$ bezeichnet, abgesehen von einem numerischen Factor, der so zu bestimmen ist, dass

$$f_k(z; z) = f_k(z)$$

wird; also

$$f(z; z') = \frac{\mu_k!}{(\mu_k + \mu_{n-k})!} \left\{ z_1'^{\mu_{n-k}} \frac{\partial^{\mu_{n-k}} f(z)}{\partial z_1^{\mu_{n-k}}} + \cdots\cdots \right\}$$

$$= \frac{\mu_{n-k}!}{(\mu_k + \mu_{n-k})!} \left\{ z_1^{\mu_k} \quad \frac{\partial^{\mu_k} f(z')}{\partial z_1'^{\mu_k}} + \cdots\cdots \right\}$$

Wir haben dann zu setzen:

$$\Phi(z; z') = \sum_{k=0}^{n-1} \frac{f_k(z; z')}{s_k(z) \cdot s_{n-k}(z')}.$$

Diese Function ist nämlich erstens augenscheinlich symmetrisch in z und z' gebildet, zweitens aber ist klar, dass das gesammte Differential nur für $z_1 = z'_1$, $z_2 = z'_2$ derart unendlich wird, dass auch nach Ausführung beider Integrationen eine (dann zwar logarithmische) Unstetigkeit zurück bleibt.

Wenn nun in der That bis auf unendlich kleine Grössen

$$z_1 = z'_1,\ z_2 = z'_1,\ \sqrt[n]{f(z)} = \alpha .\ \sqrt[n]{f(z')}$$

gemacht wird unter α eine beliebige n^{te} Einheitswurzel verstanden, so wird in erster Annäherung

$$s_k(z) = \alpha^k . s_k(z'),$$

und das gesammte Differential

$$= \frac{(zdz)(z'dz')}{(zz')^2} . \sum_{k=0}^{n-1} \alpha^{-k},$$

also

$$= 0,$$

sobald α von 1 verschieden, dagegen

$$= n . d_z d_{z'} [\log(zz')],$$ [1]

sobald $\alpha = 1$ ist.

Fassen wir zusammen, so ergibt sich:

Das Integral

$$Q_{xy}^{x'y'} = \int_y^x \int_{y'}^{x'} \frac{(zdz)(z'dz')}{n . (zz')^2} . \sum_{k=0}^{n-1} \frac{f_k(z;\ z')}{s_k(z) . s_{n-k}(z')} \tag{5}$$

bleibt als Function von x und y angesehen überall endlich, ausser wenn x oder y mit einem der Punkte x', y' bei richtiger Übereinstimmung der Irrationalitäten zusammenfällt, wo es dann unendlich wird wie beziehungsweise

$$+ \log(xx'),\ - \log(xy'),\ - \log(yx'),\ + \log(yy').$$

---

[1] Durch d_z, $d_{z'}$ sind partielle Differentitionen nach den beiden Variablenreihen angedeutet.

Dasselbe besitzt ferner die Eigenschaft directer Vertauschbarkeit der Grenzen und Unstetigkeitspunkte:

$$Q_{xy}^{x'y'} = Q_{x'y'}^{xy}. \tag{6}$$

Dieses Normalintegral dritter Gattung kann seinem Aufbau nach sofort als Covariante erkannt werden. Das Differential selbst ist eine solche und darf nach Adjunction von $\sqrt[n]{f(z)}$ sogar als eine rationale Covariante der Grundform $f(z)$ bezeichnet werden; überdies als die einfachste solche Covariante, welche zu einem Integral dritter Gattung führt, wie durch nähere Untersuchung dargethan werden kann.

Über einige geeignete praktische Methoden zur Photographie des Spectrums in seinen verschiedenen Bezirken mit sensibilisirten Bromsilberplatten.

Von Dr. **J. M. Eder,**
Professor a. d. Staatsgewerbeschule in Wien.

(Mit 2 Tafeln.)

Photographien des Spectrums mit besonderer Berücksichtigung des stärker brechbaren Theiles von Grün (Fraunhofer'sche Linie *E*) bis in das äusserste Ultraviolett.

Zur Photographie des stärker brechbaren Theiles des Spectrums eigneten sich die gewöhnlichen Bromsilbergelatine-Trockenplatten wegen ihrer grossen Lichtempfindlichkeit vortrefflich. Dieselben wurden auch zu diesem Zwecke oftmals (Vogel, Hartley, Cornu, Hasselberg, Schumann u. A.) verwendet und haben das Collodion-Verfahren völlig verdrängt, da die Empfindlichkeit 5- bis 30mal grösser ist und man ohne Schaden die Belichtungszeit auf mehrere Stunden, ja mehrere Wochen [1] verlängern kann.

Da die gewöhnlichen Bromsilbergelatineplatten das Maximum ihrer Empfindlichkeit im Blau haben (s. Fig. 1 auf Tafel I)

---

[1] Um das Spectrum der nicht leuchtenden Flamme des Bunsen'schen Gasbrenners photographiren zu können, musste ich beim blauen Flammenkegel 12 Stunden bis zwei Tage lang belichten, und erhielt auf Erythrosinplatten vollkommen deutlich das Swan'sche Spectrum mit viel mehr Linien als in den Lecoq de Boisbaudran'schen Spectraltafeln angegeben sind. Der obere farblose Theil ist viel lichtschwächer; man nahm bis jetzt an, dass er nur ein schwaches continuirliches Spectrum (ohne Linien) gäbe (Swan). Nach 8- bis 14tägiger Lichtwirkung erhielt ich jedoch ein Spectrum dieses Theiles, welches zum Theile die Hauptlinien des Swan'schen Spectrums aufweist, daneben aber ein anscheinend continuirliches Spectrum im Blau bis Violett, welches von zahlreichen Halbschatten-Bändern durchzogen ist.

und diesen Bezirk, sowie einerseits das Violett und Ultraviolett und anderseits das Blaugrün sehr deutlich wiedergeben, so sind zur Photographie dieser Strahlen keine anderen Hilfsmittel erforderlich. Es sei jedoch erwähnt, dass die im Handel vorkommenden Trockenplatten nicht alle denselben hohen Grad der Lichtempfindlichkeit haben und man mit dem Warnerke'schen Sensitometer zuvor vergleichende Empfindlichkeitsproben vornehmen soll. [1]

Man kann allerdings auf gewöhnlichen Bromsilbergelatineplatten das Sonnenspectrum bis gegen *C* (und noch weiter ans Roth) photographiren, wenn man länger belichtet und wenn man farbige Schirme vor den Spalt bringt, um den blauen Theil auszuschliessen. (Vergl. die Photographie des Sonnenspectrums auf gewöhnlichen Bromsilberplatten in Fig. 11, Tafel II.)

Jedoch werden die Fraunhofer'schen Linien des Sonnenspectrums im weniger brechbaren Theil merklich schärfer und deutlicher ausgeprägt, wenn man das Bromsilber durch geeignete Farbstoffe sensibilisirt. Es wird das Bromsilber nicht nur viel lichtempfindlicher, für die betreffenden gelben, rothen etc. Strahlen (z. B. Erythrosin, Cyanin, Coerulein), sondern das Spectrumbild ist auch viel schärfer und besser definirt.[2] Dieser letztgenannte Vortheil ist nicht zu unterschätzen. Manche Farbstoffe (z. B. gewisse Induline), welche man zum Bromsilber zusetzt, bewirken keinen Gewinn, sondern mitunter sogar einen Verlust an quantitativer Empfindlichkeit (beziehungsweise Gesammtempfindlichkeit für weisses Licht); trotzdem kann ihre Verwendung zum Färben der Bromsilberschichte von Nutzen sein, weil man bei langer Belichtung und intensiven Lichtquellen eine bessere Definirung der photographirten Spectren und deutliche Unterscheidung der scharfen Linien erhält, als dies bei gewöhnlichem

---

[1] In der photographischen Praxis verlangt man von hochempfindlichen Platten 20 bis 23 Grad Warnerke; übrigens werden gegenwärtig Platten von 24 bis 25 Grad Warnerke von einigen Fabriken in den Handel gebracht.

[2] So befördert z. B. Coerulein, Sensitogrün, Benzopurpurin und andere Farbstoffe die Schärfe der Fraunhofer'schen Linien im Sonnenspectrum nicht nur im weniger brechbaren Theil, für welchen sie als Sensibilisatoren wirken, sondern auch im Ultraviolett.

(nicht farbstoffhältigem) Bromsilber im weniger brechbaren Theile möglich ist.

Photographie des Spectrums mit Berücksichtigung des weniger brechbaren Theiles vom Grün bis in das äusserste Roth.

Durch die epochemachende Entdeckung der Wirkung der Farbstoffe als Sensibilisatoren für die weniger brechbaren Strahlen durch H. W. Vogel ist das Mittel gegeben, das Bromsilber durch geeignete Farbstoffe für Grün, Gelb und Roth empfindlich zu machen. Bekanntlich wirken die Farbstoffe auf Bromsilber äusserst verschieden, und es sind langwierige Untersuchungen nothwendig, um auf empirischem Wege die sensibilisirende Wirkung der einzelnen Farbstoffe sowie ihre vortheilhafteste Anwendung sicherzustellen. Hierüber verweise ich auf meine früheren Abhandlungen, [1] welche diesen Gegenstand behandeln und erwähne, dass insbesondere V. Schumann ausgezeichnete Resultate mit seinen Erythrosin- und Cyaninplatten bei der Spectralphotographie erhielt.

Ich gebe hier jedoch eine ausgewählte kleinere Anzahl von Sensibilisirungsmethoden für Bromsilbergelatine, welche mir bei der Photographie des Sonnenspectrums (sowie bei Funkenspectren und Spectren Geissler'scher Röhren) unter vielen Hunderten von Versuchen die besten Resultate gaben, um für den Spectralanalytiker leitende Gesichtspunkte betreffs der geeigneten spectrographischen Methoden zu geben.

Die im Handel vorkommenden orthochromatischen Platten sind meistens mit Erythrosin gefärbt und zeigen dann (wie ich schon im Jahre 1884 zuerst publicirte) ein Maximum der Empfindlichkeit im Grün bis über *D*. Erythrosinplatten sind zur Photographie des Spectrums weiter gegen Roth nicht geeignet. Die im Handel vorkommenden Azalinplatten (nach H. W. Vogel) sind nicht nur für Grün und Gelb, sondern auch für Roth (bis über *C*) empfindlich; sie sind mit einer Mischung von Cyanin und Chinolinroth (Malmann und Scolik, H. W. Vogel) gefärbt.

---

[1] Sitzber. der kais. Akad. d. Wissensch., Wien, II. Abth., Bd. 90, Dec.-Heft 1884. — Ibid. Bd. 92., Dec.-Heft 1885 und Juni-Heft 1886.

Da wir gegenwärtig keine gefärbten Bromsilberplatten kennen, welche alle Spectralbezirke in gleichem Grade photographisch wiedergeben, so erscheint es vortheilhafter, für jeden Spectralbezirk, welchen man zu untersuchen wünscht, das Bromsilber durch passende Farbstoffe zu sensibilisiren. Dazu habe ich in meinen früheren Abhandlungen die Daten gegeben und im Nachstehenden theile ich meinen Arbeitsmodus, wie ich denselben in der Folge ausgearbeitet habe, mit.

Ich benütze zur Photographie der einzelnen Spectralbezirke folgende Präparate:

Von Ultraviolett bis Blaugrün (Fraunhofer'sche Linie *E*): Gewöhnliche Bromsilbergelatineplatten oder besser Jodbromplatten mit 3 bis 5 Procent Jodsilber (s. Fig. 1 und 2, Tafel I und II).

Von Ultraviolett bis Gelb (etwas über *D*):

1. Erythrosinplatten, welche annähernd gleich empfindlich sind für Ultraviolett bis Blau, jedoch auch im Grün und Gelb so sehr durch den Farbstoff empfindlich geworden sind (intensives Maximum zwischen *E*—*D*), dass daselbst die Wirkung ungefähr gleich jener im Blau ist (s. Fig. 2, Tafel I). Die Erythrosinplatten leisten im blauen bis ultravioletten Theil ebensoviel wie gewöhnliche Platten, sind aber diesen im Grünen und Gelben bedeutend überlegen; somit sind die Erythrosinplatten entschieden vorzuziehen.

2. Benzopurpurin 4 *B* macht das Bromsilber nicht so stark empfindlich wie Erythrosin, gibt aber ein breiteres Band der Sensibilisirung, welches sich näher an die Blauwirkung anschliesst und weiter über *D* ins Orange wirkt (s. Fig. 4, Tafel I). Benzopurpurinplatten vermögen die Erythrosinplatten an Empfindlichkeit nicht zu ersetzen. Wo aber an einer vielleicht 5mal längeren Belichtungszeit nichts liegt, sind erstere wegen der gleichmässigeren Wirkung im Grün bis Orange vorzuziehen.

Gut wirkt auch Chinolinroth (Vogel).

Von Ultraviolett bis Roth (gegen *C* und darüber bis *B*). In diesem Bezirke leisten Cyaninplatten das beste. Sie erfordern in der Regel eine längere Belichtung als gewöhnliche Platten oder Erythrosinplatten (s. u.), geben aber das Ultraviolett, Violett bis Blaugrün sehr deutlich; zeigen eine Stelle mangel-

hafter Empfindlichkeit im Grün ($F^1/_2 E$ bis $E^1/_2 D$), sind weniger gelbempfindlich als Erythrosinplatten, zeigen aber eine hohe Empfindlichkeit für Orange und Roth (auch für Gelb) (s. Fig. 7, Tafel I). Mit gelben oder rothen Schirmen tritt die Wirkung im Gelb bis Roth besonders deutlich hervor (s. Fig. 6 Tafel I).

Sensitogrün ist gleichfalls ein guter Sensibilisator für Orange und Roth, der in seiner Wirkung dem Cyanin ähnlich ist, jedoch wegen geringerer Rothempfindlichkeit nur mit Anwendung gelber Schirme (beim Sonnenspectrum) zur vollen Wirkung gelangt; (s. Fig. 5, Tafel I).

Den orangefarbigen bis rothen Bezirk des Sonnenspectrums (bis zum Infraroth) erhält man ausser auf Cyanin am besten auf Coeruleinplatten mit rothen Gläsern (*D* bis *A*). Den Theil von *D* bis *B* erhält man mit wesentlich kürzerer Belichtung auf Cyanin oder Sensitogrünplatten; an Gleichmässigkeit der Wirkung bis über *A* ist jedoch Coerulein überlegen (s. Fig. 10 und 13, Tafel II).

Farbige Schirme vor dem Spalte des Spectralapparates sind bei sehr hellen Lichtquellen, welche alle verschiedenfarbigen Lichtstrahlen enthalten (z. B. Sonnenlicht, elektrisches Licht), sehr vortheilhaft, um jene Lichtstrahlen auszuschliessen, welche man nicht in die Untersuchung einbezieht (s. u.). Es ist immer räthlich den Zutritt von fremden Lichtmassen in den Apparat abzuhalten. Bei Linienspectren (z. B. Wasserstoff im Geissler'schen Rohr) ist diese Vorsicht überflüssig.

Ich verwende als gelben Schirm entweder gelbes Glas, welches hauptsächlich Ultraviolett, Violett und Blau absorbirt, oder Chrysoidinlösungen, welche insbesondere Blau absorbiren. Rothe Gläser lassen fast nur das orangefarbige und rothe Licht von *D* bis *A* durch.

Gelbe Chrysoidinschirme verhalten sich spectroskopisch wesentlich anders als gelbes Glas. Während gelbes Glas (sog. Kohlen- oder Holzglas) eine allmählig verlaufende Absorption zeigt, welche in Ultraviolett am stärksten ist und gegen Blau zu allmählig abnimmt, zeigt Chrysoidin mitten im Spectrum ein Absorptionsband (s. Fig. 11 und 13, Tafel II). Sehr deutlich geht dies aus der vergleichenden Spectrumphotographie auf Bleu-Copier-Platten

hinter gelben Glas- und Chrysoidinschirmen hervor (s. Fig. 8 Tafel II mit gelbem Glase und Fig. 12, Tafel II mit Chrysoidinschirmen).

Das Absorptionsband der alkoholischen Chrysoidinlösung erreicht zwischen *F* und *G* im Sonnenspectrum sein Maximum. Es werden also gerade die blauen Strahlen unterdrückt, welche auf Bromsilbergelatine die stärkste photographische Wirkung ausüben, während Violett und Ultraviolett, sowie anderseits Grün, Gelb und Roth wenig geschwächt hindurchdringen. [1] Ich benütze meistens alkoholische Chrysoidinlösungen von 1 Theil Chrysoidin in 10.000 bis 16.000 Theilen Alkohol. Die Schichte ist 11 Mm. dick und befindet sich in einer planparallelen Wanne unmittelbar vor dem Spalte.

Hinter solchen Chrysoidinwannen lässt sich die photographische Wirkung des Sonnenspectrums viel besser gegen Grün bis Roth untersuchen, weil das heftig wirkende blaue Licht ausgeschlossen ist. Das blaue Licht nämlich, welches in dem nie fehlenden zerstreuten Lichte [2] im Spectrographen enthalten ist, wirkt schädlich auf die Klarheit der schwächer wirkenden Spectralbezirke. Schliesst man jedoch die Hauptmassen von blauem und violettem Lichte aus, so erhält man sehr reine Spectrumbilder von Grün bis Roth.

Hinter Chrysoidinschirmen kann man sogar die Lichtempfindlichkeit des gewöhnlichen Bromsilbers bis *B*, ja sogar

---

[1] Das Absorptionsspectrum der Chrysoidinlösungen ist meistens unrichtig angegeben. So fand z. B. Stebbins, dass die Absorption desselben von Blau sich über das Violett gleichmässig, ja sogar im Violett etwas ansteigend erhebt. Die Photographie des Absorptionsspectrums ergibt das Gegentheil, indem die Absorption gegen Violett rasch abnimmt. Der Grund dieser widersprechenden Angaben liegt darin, dass die Beobachtung der Absorptionsspectren im violetten Theile mit dem Auge viel unsicherer ist, als die photographische Aufnahme. Ganz geringe Lichtschwächungen im Violett erscheinen bei der Beobachtung breiter Absorptionsstreifen dem Auge oft bedeutend und man lässt sich verleiten, die Absorptionscurve ansteigend zu zeichnen. Nicht nur beim Chrysoidin, sondern in vielen ähnlichen Fällen liefert die photographische Methode allein richtige Resultate, wenn es sich um das stärker brechbare Ende des Spectrums handelt. Ich unterziehe eine Anzahl von Substanzen nach diesen Gesichtspunkten nunmehr einer neuen Untersuchung.

[2] Diffuses Licht kommt in den Spectrographen durch die mehrfache Reflexion des Lichtes von Linsen und Prismen etc. Bei photographischen

bis *A* verfolgen. Ich erhielt insbesondere den Bezirk von *F* bis *D* dadurch (bei reichlicher Belichtung) scharf, (s. Fig. 11, Tafel II).

Chrysoidinschirme sind also besonders empfehlenswerth, sobald es sich um das Studium des Ultraviolett bis gegen *F* und anderseits von Grün (*F* bis *E*), Gelb und Orange handelt.

Gelbes Kohlenglas absorbirt insbesondere Ultraviolett, Violett, Blau und wenig Grün, wobei die Absorption von dem brechbareren Ende gegen das weniger brechbare allmählig abnimmt.[1]

Solche Schirme können also nur verwendet werden, wenn es sich um das sichtbare Spectrum von *H* bis Gelb handelt.

Das blaue Ende des Spectrums wird dadurch soweit gedämpft, dass bei Erythrosin- oder Cyaninplatten nur mehr das Grün bis Gelb (respective Orange und Roth) wirken, während im Blau nur eine schwache Wirkung zu bemerken ist (s. Fig. 3 und 6, Tafel I).

Auf Platten, welche mit Sensitogrün oder Benzopurpurin gefärbt sind, überwiegt die Grün- und Gelbempfindlichkeit (respective Rothempfindlichkeit) nicht so bedeutend, sondern das durch gelbes Glas gegangene Sonnenlicht ist in seiner Intensitätsvertheilung der farbigen Strahlen so beeinflusst, dass das Violett bis Orange ungefähr als continuirliches Band photographisch abgebildet werden[2] (s. Fig. 4, Tafel I). Handelt es sich also um eine Wiedergabe des Spectrums von *H* bis über *D*, so wären Benzopurpurinplatten mit gelber Scheibe entsprechend; Sensitogrün wirkt unter diesen Umständen bis *C* (s. Fig. 5).

Aufnahmen des Sonnenspectrums wird das zerstreute Licht oft recht störend bemerkbar, indem es in den rothen oder anderen lichtschwächeren Theilen eines Spectrums oft eine allgemeine Schwächung der Bromsilberschichte bewirkt, bevor die lichtschwachen Spectrallinien sich abbilden. Am stärksten tritt dieser Übelstand auf, wenn eine Lichtquelle sehr viele intensive blaue Strahlen enthält, neben wenigen rothen Strahlen. Hier tritt die Wirkung der rothen Strahlen dann immer gegenüber jenen des diffusen blauen Lichtes zurück; sind überdies die Platten sehr wenig rothempfindlich und stark blauempfindlich, wie dies bei gewöhnlichen Bromsilberplatten der Fall ist, so wird der Übelstand nur um so schlimmer und man erhält eine gleichmässige Schwärzung der ganzen Bildfläche. Bei Platten, welche für Orange und Gelb sensibilisirt sind, verhält es sich weit besser, obschon auch hiebei gelbe oder rothe Gläser von Vortheil sind.

1 Gelbes Silber-Überfangglas absorbirt statt Blau nur Violett bis *H*, lässt aber viel Ultraviolett hindurch.

2 Ein Minimum bei *E* tritt mehr oder weniger deutlich hervor.

In vielen Fällen werden jedoch der kürzeren Belichtung halber Erythrosin- oder Cyaninplatten ohne Gelbscheibe vorzuziehen sein.

Rothes Glas vor dem Spalte des Spectralapparates ist sehr geeignet bei der Photographie des rothen Spectralbezirkes heller Lichtquellen. Rothes Überfangglas (Kupferoxydulglas) lässt hauptsächlich nur Licht von der Fraunhofer'schen Linie *D* bis zum äussersten Roth durchdringen. Die brechbareren Strahlen werden aber nicht alle gleichmässig stark absorbirt, sondern bei sehr kräftiger Lichtwirkung bemerkt man den Durchgang von blauen Strahlen (*G* bis *F*). Der ultraviolette Theil sowie Grün und Gelb (von *F* bis *D*) wird ganz absorbirt; gelbes Licht bei *D* dringt jedoch schon theilweise durch.

Dadurch, dass man alles fremde Licht ausschliesst, lässt sich der rothe Theil des Spectrums selbst auf gewöhnlichen Bromsilbergelatineplatten leidlich photographiren; ja Draper konnte sogar unter günstigen Bedingungen Infraroth photographiren.

Rothe Glasschirme sind jedoch mit vollem Erfolge (beim Sonnenspectrum) nur dann zu verwenden, wenn die Platten mit Cyanin (Schumann), Sensitogrün oder Coeruleïn für Roth sensibilisirt wurden (s. Coeruleinplatten hinter rothem Glase Fig. 10, Tafel II).

Selbstverständlich können noch verschiedenartige andere farbige Schirme in demselben Sinne, wie hier angegeben ist, verwendet werden (z. B. für gelbe Flüssigkeitsschirme: Methylorange, Tropaeolin etc.).

Die photographischen Operationen bei der Herstellung von Spectrum-Photographien.

Obschon die photographischen Operationen im Wesentlichen dieselben sind, wie bei der Herstellung von anderen Photographien auf Bromsilbergelatine, so erscheint es mir dennoch wichtig, auf jene Arbeitsmodalitäten einzugehen, welche sich in meinen Händen bei der Herstellung von vielen Hunderten von Spectrumphotographien am besten bewährt haben; ein photographisches Spectrumbild ist allerdings nach jedem üblichen Entwicklungsprocess herzustellen, allein es mangelt solchen Bildern entweder die Intensität und Kraft der Linien oder das ganze Spectrumbild verschwimmt in einen übermässig undurch-

sichtigen Streifen, in welchem alle Zartheiten und Einzelnheiten der Linien begraben sind.

1. Einrichtung der Dunkelkammer. Dieselbe soll geräumig und gänzlich zu verfinstern sein, so dass selbst nach viertelstündigem Aufenthalte (wo das Auge empfänglich für schwache Lichteindrücke wird) nirgends ein Schimmer von Tageslicht zu bemerken ist. Das Zimmer soll trocken sein und wo möglich eine lichtdichte Ventilation haben.[1]

2. Die Beleuchtung der Dunkelkammer geschieht mit einer dunkelrothen Laterne, deren eine Hälfte mit braunem Seidenpapier bedeckt ist, so dass das rothe Licht, welches die in Farbstoffen sensibilisirten Platten streift, noch stark gedämpft wird.

Die gewöhnlichen Bromsilbergelatineplatten kann man ohne Besorgniss beim directen rothen Lichte betrachten und mit einem weichen Bleistift (auf der Gelatineseite) beschreiben (signiren). Aber niemals lasse man Bromsilberplatten längere Zeit bei rothem Lichte offen liegen.

Sensibilisirte Platten soll man nur dem gedämpften Licht aussetzen und auch dies so wenig als möglich.

3. Wahl der Bromsilberplatten. Zu diesem Zwecke eignen sich alle guten Bromsilbergelatineplatten des Handels, welche von den Photographen zur Herstellung von Porträten etc. benützt werden.[2] Die eigene Erzeugung von Bromsilbergelatineplatten ist dem Ungeübten entschiedenst abzurathen, da er die Unsicherheit seiner Resultate nur vermehren würde.

4. Das Baden der Platten in den Farbstofflösungen. Die Farbstofflösungen sollen filtrirt sein und sich in reinen Porcellan- oder Glastassen so reichlich befinden, dass die einge-

---

[1] Vergl. Eder's Photographie mit Bromsilbergelatine. 1886. Halle a. S. (III. Band des „Ausführliches Handbuch der Photographie").

[2] Es ist allerdings nicht ganz gleichgiltig, welche Trockenplatten man mit Farbstoffen sensibilisirt. Jodreiche Platten sind im Allgemeinen zur Herstellung rothempfindlicher Platten mittels Cyanin etc. weniger geeignet, als reine Bromsilberplatten. Da indessen die „Bromsilbergelatineplatten" des Handels fast niemals mehr als zwei bis drei Procent Jodsilber enthalten, so können Physiker und Chemiker, welche sich auf photographische Specialstudien nicht einlassen wollen, unbesorgt beliebige käufliche Bromsilberplatten benützen, sobald diese gute Empfindlichkeit (18 bis 28 Grad des Warnerke-Sensitometers) besitzen.

tauchte Platte vollkommen bedeckt ist. Man sorge durch Bewegen der Tasse, dass die Lösung die eingetauchte Platte rasch und gleichmässig bedecke. Selbstverständlich muss die präparirte Schichte der Platte (die Bromsilberschichte) nach aufwärts liegen; würde sie gegen den Boden liegen, so würde sie aufgerieben und unvollständig durchtränkt werden.

Das Baden dauert 3 bis 5 Minuten. Man nimmt hierauf die Platten heraus, lässt sie ein wenig abtropfen, und stellt sie zum Trocknen auf einen sogenannten „Plattenständer“, worauf die Platten ziemlich rasch trocknen. [1]

Während des Badens und Trocknens soll kein directes rothes Licht (womöglich überhaupt kein Licht) auf die Platten fallen.

5. Das Trocknen soll nicht zu lange dauern (s. u.). Die Platten sind nur einige Wochen haltbar[2] (s. u.).

6. Belichtung der Platten im Spectralapparat. Dieselbe muss empirisch ermittelt werden. Es ist zu empfehlen, drei oder vier verschiedene Belichtungszeiten, z. B. 1, 10, 60 Secunden, zu versuchen (bei Sonnen- oder elektrischem Lichte), und auch in der Folge, wenn man die richtige Zeit ermittelt zu haben glaubt, jedes weitere Experiment mit zwei Belichtungszeiten zu machen, welche um das $1^1/_2$fache bis Doppelte auseinander liegen.

7. Die Hervorrufung (Entwicklung) des Bildes. Die Hervorrufung des unsichtbaren Lichtbildes braucht nicht unmittelbar nach der Belichtung zu erfolgen, sondern kann mehrere Tage (sogar mehrere Wochen) später erfolgen. Immerhin rathe ich, sobald Platten benützt werden, welche in ammoniakalischen Farbbädern sensibilisirt wurden, die Entwicklung bald nach der Belichtung vorzunehmen, und die Platten nicht länger als eine

---

[1] Stellt man die Platten auf eine Unterlage von Fliesspapier an eine Wand, so trocknen sie langsamer und ungleichmässiger als auf einem Plattenständer, wo die Luft von allen Seiten zutreten kann.

[2] Gewöhnliche Bromsilbergelatineplatten halten sich viele Monate lang unverändert. Im ammoniakalischen Farbbade aber wird die Haltbarkeit der meisten Platten beeinträchtigt, so dass man nach zwei Wochen nicht mehr mit Sicherheit auf die unveränderten Eigenschaften der Platten rechnen darf. (Vergl. insbesondere bei Cyanin.)

Woche unentwickelt liegen zu lassen, da die Platten sonst schleierig werden könnten.

Von den vielen Entwicklern, welche bei Bromsilbergelatineplatten möglich sind, erweist sich für unseren Zweck sowohl der „Eisenoxalat-“, als „Pottaschen-“, als „Sodaentwickler“ brauchbar.[1]

Ich arbeite gegenwärtig ausschliesslich mit dem Sodaentwickler, welcher mir je nach Bedarf zarte und intensive Bilder liefert, und die Platten sehr klar erhält.

Man stellt zwei Lösungen her:

A. Pyrolösung. 100 Grm. neutrales schwefligsaures Natron und 14 Grm. Pyragallol werden in 500 CCtm. Wasser gelöst und 10 Tropfen concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, wodurch die Haltbarkeit der Lösung vermehrt wird. Diese Lösung hält sich in verschlossenen Flaschen mehrere Wochen lang.

B. Sodalösung. 50 Grm. krystallisirte reine Soda werden in 500 CCtm. Wasser gelöst.

Unmittelbar vor dem Gebrauche mischt man:

20 CCtm. Pyrolösung,
20 CCtm. Sodalösung,
40 CCtm. Wasser
und drei bis vier Tropfen Bromkaliumlösung (1 : 10).

Die Wirkung dieses Entwicklers lässt sich modificiren. Nimmt man weniger Wasser (z. B. 20 CCtm.), so erscheint das hervorgerufene Bild kräftiger, intensiver. Nimmt man noch mehr Wasser (z. B. 60 CCtm.), so erscheint das Bild sehr zart und dünn und ist in der Regel für Spectralzwecke zu monoton.

Das Bromkalium wirkt als Verzögerer. Es verlangsamt die Hervorrufung, hält aber die Platten sehr schön klar; die nicht belichteten Stellen des Bromsilbers sollen im Entwickler ganz weiss bleiben.

Cyaninplatten, bei welchen im Farbbade reichlich Ammoniak enthalten ist, benöthigen oft 10 bis 20 Tropfen Bromkaliumlösung. Man muss aber dann doppelt so lange entwickeln. Während des Entwickelns schwenkt man die Tasse immerfort.

---

[1] Vergl. hierüber Eder's „Photographie mit Bromsilbergelatine“ 1886. (Halle a. S.)

Die Dauer der Entwicklung dauert im Durchschnitt 2 bis 3 Minuten, wenn das photographische Spectrum sehr lichtstark war; dagegen 5 bis 10 Minuten, wenn es lichtschwach war. Lichtschwache Spectren, z. B. von Geissler'schen Röhren, erfordern besondere Achtsamkeit beim Entwickeln, damit der schwache Lichteindruck sichtbar gemacht werden kann.[1]

Man beurtheilt das Bild, indem man die Platte aus dem Entwickler nimmt und gegen die rothe Laterne hält. Während der anderen Zeit deckt man die Entwicklungstasse mit einem Cartondeckel zu, so dass gar kein Licht zutreten kann. Es würde nämlich auch das schwache rothe Laternenlicht die rothempfindlichen Cyaninplatten zersetzen („verschleiern").

8. Nachdem das Bild im Entwickler kräftig genug erschienen ist, wird es in einer Schale mit Wasser etwas abgespült, und dann in eine ungefähr gesättigte Lösung von Alaun durch 1—2 Minuten gelegt. Das Alaunbad festigt die Schichte und nimmt die gelbliche Färbung hinweg, welche der Gelatineschichte von dem Pyrogallolbade anhängt.

9. Die Platten kommen nun in das Fixirbad. Dasselbe besteht aus einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron in ungefähr 4 bis 6 Theilen Wasser. Sobald das Bromsilber aufgelöst und jede milchige Trübung verschwunden ist (was 3 bis 10 Minuten lang dauert), so ist die Platte fixirt. Man belasse die Platte lieber 5 Minuten zu lange im Fixirbade, als zu kurze Zeit. Haftet die Gelatineschichte nicht ganz fest am Glase, so mische man dieses Fixirbad mit dem gleichen Volumen gesättigter Alaunlösung; das Bad trübt sich (Ausscheidung von Schwefel), und wird nach einigen Stunden verwendet; es kann 8 Tage lang benutzt werden. In dem gemischten Bade hält sich die Schichte sehr gut.

10. Die Platten werden nach dem Fixiren ans Tageslicht gebracht, unter dem Wasserhahn gut abgespült, in eine Schale mit reinem Wasser gelegt und (unter öfterem Wasserwechseln)

---

[1] Für sehr lichtschwache Spectren empfehle ich folgende Mischung:

20 CCtm. Pyrolösung,
20 „ Sodalösung,
20 „ Wasser.

Ich füge kein Bromkalium hinzu; nur in dem Falle, dass Platten sich in diesem Entwickler „verschleiern", setze ich einige Tropfen KBr zu.

eine halbe Stunde lang ausgewässert, nochmals abgespült und dann aufrecht stehend (auf einem Plattenständer) getrocknet.

Das Trocknen nimmt einen halben Tag in Anspruch.

11. Die fertigen Platten sollen mit „Negativlack" lackirt werden und niemals unlackirt zum Copiren verwendet oder aufbewahrt werden. Solcher Photographen-Negativlack ist überall käuflich zu haben.

Methoden zur Sensibilisirung der Bromsilbergelatine für einzelne Spectralbezirke.

Erythrosinplatten (s. Fig. 2 und 3 Tafel I).

Gute empfindliche Bromsilbergelatineplatten des Handels werden in einer ammonikalischen Lösung von Erythrosin (Tetrajodfluoresceinkalium, auch bläuliches Eosin oder Jodeosin genannt) gebadet.

Das Erythrosin soll rein sein, d. h. es soll keine Beimengungen von gewöhnlichem Eosin (Tetrabromfluoresceinkalium oder Natrium) oder anderen Farbstoffen enthalten und keine fremden Jodsalze. Das Erythrosin (Jodeosin) unterscheidet sich vom gewöhnlichen Eosin (Bromeosin) dadurch, dass die wässerige Lösung des letzteren gelbgrün fluorescirt, die Lösung der ersteren aber nicht fluorescirt. Alle Erythrosinsorten des Handels sensibilisiren das Bromsilber für Grün und Gelb, aber nicht alle im gleichen Grade.[1]

Das Erythrosinbad wird folgendermassen hergestellt:

100 CCtm. Wasser,
1 „ Erythrosinlösung (1 : 400),[2]
$^1/_2$ „ Ammoniak ($d = 0·91$).[3]

[1] Gute Sorten von Erythrosin liefert Dr. Schuchardt in Görlitz.

[2] Vermehrung des Erythrosingehaltes in obiger Vorschrift auf $1^1/_2$ bis 2 CCtm. ist bei manchen Platten günstig; bei andern vermindert dies die Gesammtempfindlichkeit des gefärbten Bromsilbers, bewirkt aber das etwas stärkere Hervortreten des Sensibilisirungsmaximums im Grün und Gelb.

[3] Eine grössere Menge von Ammoniak (z. B. 1 bis 2 CCtm.) steigert die Gesammtempfindlichkeit der Platten nicht unwesentlich. Manche Bromsilbergelatine verträgt aber nicht so grosse Mengen Ammoniak, sondern wird zersetzt und gibt schleierige Bilder. Vertragen die Platten ohne Schaden mehr Ammoniak, so kann man von dieser Steigerung der Empfindlichkeit Gebrauch machen.

Diese Lösung[1] wird in eine flache Porcellantasse ungefähr 1 Ctm. hoch gegossen, die Bromsilbergelatineplatte (mit der überzogenen Schichte nach aufwärts) hineingelegt, die Tasse einigemale bewegt, so dass die Flüssigkeit die Platte überall gut überfluthet. Im Bade bleibt die Platte 3 bis 4 Minuten lang.[2] Sie wird dann herausgehoben und aufrecht auf einem sogenannten Plattenständer an freier Luft getrocknet. Hiezu eignen sich Warmtrockenkästen nicht gut. Am besten ist es, die feuchten Platten in der völlig verfinsterten Dunkelkammer frei stehend trocknen zu lassen. Das Trocknen soll in 5 bis 12 Stunden beendigt sein; Stellen, welche durch längere Zeit feucht bleiben, markiren sich meistens an dem fertigen photographischen Bilde.

Die in dem ammoniakalischen Erythrosinbade gefärbten Bromsilbergelatineplatten sind namhaft empfindlicher (sowohl gegen weisses Licht im Allgemeinen, als auch gegen grünes und gelbes Licht im Besonderen) als Bromsilberschichten, welche man erhält, wenn man die Bromsilbergelatine gleich bei der Darstellung im warmen geschmolzenen Zustande mit Erythrosin vermischt und damit die Glasplatten überzieht.[3]

Überdies ist es für den Experimentator bequemer, sich gewöhnliche (nicht mit Farbstoffen versetzte) Bromsilbergelatineplatten zu kaufen und dann nach Gutdünken selbst durch passende Farbstoffe zu sensibilisiren.

Die Erythrosinplatten sind gegen weisses Licht ungefähr ebenso empfindlich als es die ursprünglichen Platten waren; mitunter ist die Empfindlichkeit sogar etwas gestiegen. Grünes und gelbes Licht wirkt aber ganz ausserordentlich viel kräftiger auf

[1] Das Farbstoffbad kann in verschiedenen Varianten angewendet werden. Empfehlenswerth ist auch (Dr. Mallmann's und Scolik's Methode, Photogr. Corresp. 1886, S. 140) ein Vorbad von 100 CCtm. Wasser und 1 CCtm. Ammoniak, worin die Platten 2 Minuten weichen; hierauf folgt das Farbstoffbad, das aus 100 CCtm. Wasser, 4 CCtm. Erythrosinlösung (1 : 400) und 2 CCtm. Ammoniak besteht. (Dauer dieses Bades 1 bis $1^1/_4$ Minuten.)

[2] Zu kurze Badezeit bewirkt unvollkommene Färbung der Schichte. Nach übermässig langer Badezeit (10 bis 15 Minuten) würde die Gelatineschicht zu viel Farbstoff aufnehmen, was der Gesammt-Lichtempfindlichkeit schadet.

[3] Diese Angabe machte zuerst V. Schumann und sie wurde seitdem allgemein anerkannt.

Erythrosinplatten ein, während ein Verlust der Empfindlichkeit in Blau, Violett und Ultraviolett bei photographischen Spectral-aufnahmen nicht fühlbar ist.[1]

Benzopurpurinplatten (Fig. 3, Tafel I).

Zum Studium von Absorptionsspectren, bei welchen ich hinlängliches Licht zur Verfügung habe, benütze ich Benzopurpurinplatten. Dieselben sind zwar etwas weniger empfindlich gegen weisses Licht, als Erythrosinplatten, sie sind auch verhältnissmässig unempfindlicher gegen grünes und gelbes Licht als Erythrosinplatten, während ihre Blauempfindlichkeit überwiegend hervortritt. Allein trotzdem zeigen die Benzopurpurinplatten den Vortheil, dass sie die Region von *E* bis $D^1/_3$ *C* gleichmässiger als breites Sensibilisirungsband wiedergeben, während Erythrosin eine intensivere, sich bei $E^1/_2D$ zu einem kräftigen Maximum erhebende photographische Wirkung hervorbringt.

Ich benütze Benzopurpurinplatten, sobald ich Absorptionsspectren des Sonnenlichtes in Farbstofflösungen etc. in dem Bezirke *E* bis über *D* zu untersuchen habe.

Zur Photographie von lichtschwachen Emissionsspectren ziehe ich Erythrosinplatten (für Grün bis Gelb) oder Cyaninplatten (für Orange und Roth bis *C*) vor.

Als Benzopurpurinbad ist zu empfehlen:

100 CCtm. Wasser,
2 „ wässerige Benzopurpurin 4 *B*-Lösung (1 : 400),
$^1/_2$ bis 1 CCtm. Ammoniak.

Das Benzopurpurin 4 *B* ist zu beziehen von der Anilinfarbenfabrik vormals Beyer in Elberfeld.

Cyaninplatten (Fig. 6 und 7, Tafel I).

„Cyaninplatten" werden durch Baden von Bromsilbergelatineplatten in wässerig-alkoholischer Lösung unter Zusatz von Ammoniak hergestellt. Solche Platten zeigen eine ausserordentlich gesteigerte Empfindlichkeit für Orange und Roth und

---

[1] Bei genauer Vergleichung zeigt sich wohl unter Umständen die gewöhnliche Bromsilberplatte ein wenig empfindlicher für Blau und violett als die Erythrosinplatte, jedoch ist dies für die Praxis ohne Belang.

müssen deshalb mit aller Vorsicht hergestellt werden. Während des Badens der Platten darf nur ganz dunkelrothes Licht verwendet werden und vor der rothen Laterne soll ein Schirm von braunem durchscheinendem Papier angebracht sein; am besten ist es, gar kein Licht während des Badens und Trocknens auf Cyaninplatten fallen zu lassen.

Ich benütze das Cyaninbad in derselben Weise, wie ich es im December 1884 beschrieben habe,[1] nämlich:

100 CC. Wasser,
2 „ alkoholisch Cyaninlösung (1: 400),
$^1/_2$ „ Ammoniak ($d = 0{\cdot}91$).

Dieses Gemisch muss durch reines Papier[2] filtrirt und rasch verwendet werden, weil es im Lichte bald ausbleicht und dann seine Wirkung zum Theile einbüsst. Auch die alkoholische Cyaninlösung soll im Dunklen aufbewahrt und überhaupt nicht zu alt sein, wenn sie ihre volle Wirksamkeit zeigen soll. Ich stelle alle 8 Tage die Lösung frisch her.

In dem Bade bleiben die Platten unter beständigem Schwenken 4 Minuten lang, worauf man sie freiwillig an der Luft trocknen lässt.

Die Cyaninplatten besitzen eine geringere Gesammtempfindlichkeit als gewöhnliche Bromsilberplatten oder Erythrosinplatten und müssen je nach Umständen 2 bis 5mal langer[3] belichtet werden, wenn sie das Spectrum in allen Theilen (für welche sie überhaupt empfindlich sind) wiedergeben sollen. Durch Vermehrung des Ammoniakzusatzes in obigem Bade auf 1 bis 2 CCtm. kann man die Empfindlichkeit der Cyaninplatten erhöhen, jedoch werden dann die photographischen Bilder meistens schleierig.

Sehr gute Resultate gibt auch die etwas umständlichere Schumann'sche Färbungsmethode.[4] Er bringt die Platten zunächst in ein Vorbad von $^1/_4$ bis 2 CCtm. Ammoniak und 100 CCtm. Wasser, worin sich die Schichte lockert. Nach 2 Minuten nimmt

---

[1] Sitzber. der kais. Akad. d. Wissensch., Wien, II. Abth., Dec.-Heft 1884. (4. December.)

[2] Schumann empfiehlt Filtration über Glaswolle.

[3] Ich hatte schon Cyaninplatten in den Händen, welche mehr als zehnmal unempfindlicher gegen weisses Licht waren, als Bromsilberplatten.

[4] Photogr. Wochenblatt. 1885, S. 395 und 1886 S. 49. (Auch Dingler's Polytechnisches Journ. 1886. Bd. 258, S. 320.)

man sie heraus und badet sie in einem Gemisch von 100 Theilen Wasser, 1 bis 2 Theilen Ammoniak, 5 bis 10 Theilen Alkohol und 2 bis 5 Theilen alkoholischer Cyaninlösung (1 : 500). Der grössere Alkoholgehalt des Cyaninbades verhindert dessen allzurasche Zersetzung. Da aber alkoholreiche Flüssigkeiten schwer in die Gelatineschichte eindringen, so wird die Schichte durch das ammoniakalische Vorbad gelockert.

Die Cyaninplatten sind 8 bis 14 Tage lang vollkommen haltbar. Namentlich im Sommer verändern sie sich aber beim langen Aufbewahren; es zeigen sich dann im Entwickler unregelmässige Reductionen und es tritt „Randschleier" auf.[1]

Sensitogrünplatten (Fig. 5 Tafel I).

Das Grün aus Paraoxybenzaldehyd und Dimethylanilin[2] will ich der Kürze halber „Sensitogrün" nennen, weil es sehr empfindlich gegen Alkalien ist (sich damit tief violett färbt) und auch ein guter Rothsensibilisator bei Bromsilbergelatine ist.

Bromsilber wird durch diesen Farbstoff stark gelb und rothempfindlich, indem ähnlich wie beim Cyanin ein breites Sensibilisirungsband sich vom Grün bis über *C* erstreckt, welches vor *D* bis gegen *C* sich zu einem breiten Maximum erhebt.[3]

Dieser Farbstoff macht das Bromsilber keineswegs empfindlicher für Spectrumorange oder Roth als Cyanin; es gelang mir bis jetzt nicht mit Sicherheit die Rothempfindlichkeit des Bromsilbers (gegenüber der Blauempfindlichkeit) in demselben Grade zu erhöhen, wie dies beim Cyanin leicht auszuführen ist, allein trotzdem ertheilt das Sensitogrün als Sensibilisator dem Brom-

---

[1] D. h. eine Platte mit „Randschleier" wird auch ohne vorhergegangene Lichtwirkung im Entwickler reducirt, und zwar insbesondere an den Rändern der Platte. Mit der Zeit schreitet der Randschleier gegen die Mitte vor und schliesslich ist die ganze Platte unbrauchbar.

[2] S. O. Fischer. Jahresber. f. Chemie 1881. S. 452. Ber. deutsch. chem. Ges. 1881. S. 2522.

[3] Bei schwacher Färbung ist von diesem Maximum wenig bemerklich, sondern nur eine mässige Fortsetzung der Lichtwirkung von Blaugrün angefangen bis Orange. Bei stärkerer Färbung wird die Wirkung der gelben und rothen Strahlen in den angegebenen Grenzen sehr gesteigert und die Spectrallinien prägen sich sehr scharf aus. Bei übermässigem Farbstoffzusatz sinkt die Gesammtempfindlichkeit gegen Licht im Allgemeinen.

silber Eigenschaften, welche es zu einem schätzbaren Hilfsmittel für die Spectralphotographie lichtstarker Spectren machen.

Das Sonnenspectrum lässt sich auf Sensitogrünplatten sehr gut durch gelbe Gläser hindurch photographiren, wobei man dann den blauen Theil, sowie den orangefarbigen Theil mit annähernd gleicher Intensität am photographischen Negativ erhält.

Als Bad benütze ich: 100 CCtm. Wasser,

4 CCtm. (beziehungsweise 3 bis 5 CCtm. Sensintogrünlösung in Alkohol) (1 : 400),

$^1/_2$ CCtm. Ammoniak (bis 1 CCtm. s. o.).

Diese violette Lösung muss filtrirt werden und soll bald verwendet werden. Die alkoholische Lösung ist viele Wochen lang haltbar; die mit Wasser und Ammoniak versetzte Mischung aber verdirbt schon nach einem Tage.

Die getrockneten Platten sind mehrere Wochen hindurch haltbar.

Ich halte Sensitogrünplatten für sehr geeignet zu gewissen Zwecken der astronomischen Photographie, z. B. der Sonne durch rothe Gläser. Da hiebei nur ein schmaler Spectralbezirk zur Geltung kommt, so werden Fehler durch mangelhafte Achromasie der Fernrohre eliminirt. Ähnliche Resultate lassen sich jedoch sicherlich auch mit anderen rothempfindlichen Platten (z. B. Cyaninplatten) erzielen.

Coeruleinplatten (Fig. 10 und 13, Tafel II).

Die bisher beschriebenen rothempfindlichen Platten zeigen ihre kräftigste Wirkung im Orange und Roth von der Fraunhofer'schen Linie *D* bis *C*. Am empfindlichtsten für diese Strahlen sind die Cyaninbromsilberplatten, dann folgen die Sensitogrünplatten, welche die Spectrallinien besonders scharf wiedergeben; weiter für das äussere Roth empfindlich waren Bromsilberplatten gefärbt mit Bleu-Coupier und anderen Farbstoffen, welche in meinen früheren Abhandlungen beschrieben wurden.[1]

Hier soll jedoch die Aufmerksamkeit nur noch speciell auf Coerulein gelenkt werden, welches mir zur Photographie des

[1] Vergl. insbesondere Eder: „Über die Wirkungen verschiedener Farbstoffe auf das Verhalten des Bromsilbers gegen das Sonnenspectrum". (Sitzber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Dec. Heft 1884 und Dec. Heft 1886.)

rothen Endes des Spectrums — von *D* bis über *A* ins Infraroth — von allen Präparaten die besten Dienste leistete. Coeruleinplatten geben diesen Bezirk mit einer Gleichmässigkeit und Schärfe, welche in hohem Grade befriedigend ist.

Das Coeruleinbad wird folgendermassen hergestellt:

Man löst 1 Theil Coerulein S. (wasserlösliches, bezogen durch Dr. Schuchardt in Goerlitz) in 100 Theilen Wasser auf und vermischt diese Lösung sofort mit ammoniakalischem Wasser in nachstehenden Verhältnissen:

100 CCtm. Wasser,
1 bis $1\frac{1}{2}$ CCtm. Coerulein. S.-Lösung (1 : 100),
$\frac{1}{2}$ (bis 1 CCtm.) Ammoniak ($d = 0·91$).

Diese schön grüne klare Flüssigkeit wird ohne Zaudern sofort als Bad für hochempfindliche Bromsilbergelatineplatten 4 Minuten lang verwendet. Platten von geringer Empfindlichkeit eignen sich zu diesem Processe nicht.[1] Die gebadeten Platten sollen in 5 bis 6 Stunden trocken sein.

Die Coeruleinlösungen sind nicht haltbar; sie zersetzen sich oft schon nach einer Stunde und werden dann trübe.

Die Coerulein-Bromsilberplatten zeigen eine hohe Empfindlichkeit für blaues Licht. Die Lichtempfindlichkeit gegen rothes Licht ist dagegen nicht so gross und bleibt in den Regionen *D* bis *C* weit hinter Cyanin zurück. Photographirt man dagegen das Sonnenspectrum, nachdem man vor den Spalt dunkelgelbe Schirme (Chrysoidinlösung Fig. 13) oder rothes Kupferoxydulglas (Überfangglass. Fig. 10) vorgeschoben hat, so tritt die eigenthümliche sensibilisirende Wirkung des Coeruleins hervor. Das photographische Spectrumbild erscheint nach genügend langer Belichtung von *C* bis über *A* scharf ausgeprägt und namentlich der Bezirk von *D* bis über *A* lässt sich hinter rothen Gläsern mit unvergleichlicher Schärfe der Fraunhofer'schen Linien photographiren.

Man beachte aber wohl, dass die Belichtungszeit unter diesen Umständen 1, 2 ja 5 Minuten im directen Sonnenlicht dauern kann, während Erythrosinplatten in 1 Secunde ausexponirt

---

[1] Die Bromsilbergelatineplatten sollen am Warnerke-Sensitometer mindestens ungefähr 20 Grade zeigen; solche Platten sind gegenwärtig leicht in den Niederlagen photographischer Gebrauchsartikel zu erhalten.

sind und Cyaninplatten unter den gleichen Umständen nur mehrere Secunden lang belichtet zu werden brauchen.

Die Coeruleinplatten empfehle ich daher ausdrücklich nur für die Photographie des rothen Theiles des Spectrums, sobald starke Lichtquellen zur Verfügung stehen und die Strahlen von geringster Brechbarkeit im sichtbaren Spectrum und dem Beginne des Infraroth abzubilden sind.

Übrigens sei der Umstand der Aufmerksamkeit empfohlen, dass Coeruleinplatten auch eine etwas gesteigerte Blauempfindlichkeit zeigen und sich (ohne gelbe oder rothe Schirme vor dem Spalte) auch gut zur Photographie des Ultravioletten, violetten und blauen Theiles des Spectrums eignen, indem es grössere Schärfe der Linien bewirkt;[1] man färbe aber dann die Platten etwas stärker ($1^1/_2$ CCtm. Farbe in obiger Vorschrift).

Bei der Photographie des blauen Spectralbezirkes ist keine längere Belichtung nothwendig, und das Sonnenspectrum schon in 1 Secunde genügend belichtet.

Über die Eignung von Bromsilbergelatineplatten zu genauen Messungen.

Die Messungen der Lage der photographirten Spectrallinien oder Streifen, sollen auf der Glasplatte vorgenommen werden und nicht auf photographischen Papier-Copien. Das Papier dehnt sich während seiner Behandlung mit den Silber-, Fixirungs- und Waschbädern aus, und zwar ungleichmässig. Lässt man das Papier (Albuminpapier oder Salzpapier) freiwillig an der Luft trocknen, so ist das Verziehen desselben in der Regel bei einer geringen Länge von Spectralaufnahmen kaum bemerklich. Allein die Länge des Papieres ändert sich sehr bedeutend, wenn man es mit Kleister oder einem anderen Klebemittel auf Carton unter Streichen und Drücken befestigt. Diese Verzerrung (Ausdehnung) kann 2 bis 10 % der ursprünglichen Länge betragen; dies ist ein Betrag, welcher selbst bei geringen Anforderungen an Genauigkeit für die Ortsbestimmung im Spectrum unzulässig ist. Von

[1] Dies gilt nicht nur für Coerulein, sondern auch für andere Farbstoffe; diese verhindern dann das Verschwimmen der Linien, welches bei gewöhnlichen Platten (ohne Farbstoffzusatz) bei reichlicher Lichtwirkung nicht selten eintritt, worauf ich schon früher hingewiesen habe. Es wirken aber nicht alle Farbstoffe in gleichem Masse günstig auf die Schärfe der Linien.

Blau mit gelben Gläsern. Da die vielen Sterne ein röthliches Licht haben und ihr Spectrum im Grün und Gelb sehr intensiv ist, so war vorauszusehen, dass Erythrosinplatten zur Astrophotographie solcher Objecte sehr geeignet sein müssen, was Herr Dr. Lohse am astro-physikalischen Observatorium in Potsdam (s. Astronom. Nachrichten 1886), Herr Director Gothardt am astrophysikalischen Observatorium in Herény durch sorgfältige Versuche überzeugend nachwiesen. Dasselbe ist bei Mondphotographien zu erwarten.

Schlecht achromatisirte Fernrohre können voraussichtlich zur Photographie brauchbar werden, wenn man mit rothen Gläsern alle anderen Strahlen ausschliesst und nun mit Cyanin-, Azalin- oder anderen rothempfindlichen Platten die photographische Aufnahme macht.

Directe Sonnenphotographien fallen auf Platten, die mit Bleu-Copier oder Coerulein gefärbt sind, immer schärfer aus und es sind Überbelichtungen weniger zu fürchten.

Die Eignung sensibilisirter „orthochromatischer“ Platten zur Reproduction von Gemälden ist bekannt.

Erklärung der Lichtdrucktafeln (Tafel I und II) nach Spectrumphotographien auf verschiedenartig gestellten Bromsilbergelatineplatten.

Zur anschaulichen Beurtheilung der Leistungsfähigkeit von Bromsilberplatten, welche nach den angegebenen Methoden für verschiedene Spectralfarben sensibilisirt wurden, wurde eine Anzahl meiner Spectrumphotographien im Lichtdruck vervielfältigt. Sie sind in der Tafel I und II beigegeben. Sollten vielleicht bei der Wiederholung der von mir angegebenen Methoden unter Ausserachtlassung der nöthigen Vorsichtsmassregeln andere Forscher nicht allsogleich die in der Abhandlung beschriebenen Resultate in gleich günstigem Grade erzielen, so wird eine Betrachtung meiner Photographien,[1] deutlicher als es mit viel Worten möglich ist, das von mir erreichte Resultat klar vor Augen legen. Diese Photographien machen keinen Anspruch auf vollendete Wiedergabe aller vorhandenen Linien; sie sind nichts Anderes als Belege, in welchen Spectralbezirken durch die Sensi-

[1] Dieselben sind selbstverständlich frei von jeder Retouche. Nicht einmal Staubflecken sind abgedeckt worden, was ganz ohne Nachtheil für die Genauigkeit hätte vorgenommen werden können.

bilisatoren die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers gesteigert wurde.

Diese Belege zeigen eine kleine Auswahl aus meinen Untersuchungsreihen. Ich zweifle nicht, dass andere Experimentatoren mit einzelnen Farbstoffen noch bessere Erfolge betreffs Steigerung der Farbenempfindlichkeit erzielen werden, wenn sie mit dem einen oder dem anderen Farbstoff sich eingehend befassen und die unter den jeweiligen Umständen günstigsten Versuchsbedingungen ermitteln.

Zu meinen Versuchen diente der Steinheil'sche grosse Spectrograph mit drei Prismen, den ich im Jahre 1884 beschrieben habe.

Fig. 1, Tafel I zeigt die Photographie des Sonnenspectrums auf gewöhnlicher Bromsilbergelatine. Belichtungszeit ungefähr $^1/_4$ Secunde. Bei längerer Belichtung würde sich die Wirkung so weit ins Ultraviolett erstrecken, wie bei irgend einer anderen hier abgebildeten Photographie, aber die Deutlichkeit der Fraunhofer'schen Linien im Blau wäre verschwunden.

Fig. 2, Tafel I zeigt das Sonnenspectrum auf Erythrosinplatten. Belichtungszeit $^1/_3$—$^1/_2$ Secunde. Das ultraviolette bis blaue Spectrumbild ist ungefähr dasselbe, wie beim vorigen, aber es tritt das Sensibilisirungsmaximum zwischen *E* bis *D* auf. Die Linie *D* ist auf den meisten derartigen Aufnahmen noch deutlich sichtbar.[1]

Fig. 3, Tafel I zeigt den Effect eines gelben Glases vor dem Spalt des Spectralapparates bei Erythrosinplatten. Belichtungszeit 1 Secunde. Das Ultraviolett und Violett kommt bei dieser kurzen Belichtung fast nicht zur Wirkung, das Blau schwach; dagegen tritt das Grün und Gelb vor *E* bis *D* sehr kräftig hervor. Solche Platten sind zur „orthochromatischen" Photographie geeignet, die Wirkung im Gelb und Grün über jene im Blau und Violett überwiegt.

Fig. 4, Tafel I ist auf einer mit Benzopurpurin 4 *B* gefärbter Bromsilberplatte (mit gelber Glasscheibe) aufgenommen. Das Band der Sensibilisirung ist breiter aber weniger intensiv als bei Erythrosinplatten. Die Wirkung des Spectrums ist von Orange bis violett ziemlich gleichmässig (ähnlich wirkt der Farbstoff Congo).

[1] Brom-Eosin oder andere Eosinsorten, wirken nicht so günstig auf quantitative Farbenempfindlichkeit.

Fig. 5, Tafel I zeigt die Wirkung der Sensitogrün-platten. Ich wendete sie mit gelbem Glas an. Man muss meistens länger als bei Cyaninplatten belichten, da die relative Orange-empfindlichkeit geringer ist. Trotz des gelben Glases ist bei diesem Bilde die Wirkung im Orange nicht stärker als im Blau. Die Fraunhofer'schen Linien treten scharf und deutlich hervor.

Fig. 6, Tafel I zeigt das Spectrumbild auf Cyanin-platten unter Einschaltung von gelbem Glas. Belichtungszeit 4 bis 8 Secunden. Da die relative Orangeempfindlichkeit bei Cyaninplatten (gegenüber der Blauempfindlichkeit) nicht so gross ist, wie bei Erythrosinplatten, so musste länger belichtet werden als bei diesen. Dadurch gelangte aber neben Orange mehr von den blauen Strahlen zur Wirkung, so dass man die photographische Wirkung bis über *M* verfolgen kann.

Fig. 7, Tafel I ist die Photographie des Sonnenspectrums auf einer Cyaninplatte. Belichtungszeit 2 (bis 10) Secunden. Durch diese längere Belichtung gelang das Ultraviolett zur Wirkung.[1] Im Grün tritt ein Minimum der Wirkung ein; bei *D* bis *C* (und bis *B*) ein Maximum.

Fig. 8, Tafel II. Bromsilberplatte gefärbt mit Grün aus Toluylaldehyd. Belichtungszeit 2 Minuten hinter gelbem Glase. Dient zugleich als typisches Beispiel der sensibilisirenden Wirkung für Methylgrün, Brillantgrün etc.

Fig. 9, Tafel II. Bromsilberplatte gefärbt mit Bleu-Coupier.[2] Belichtung 1 bis 5 Minuten. Diese Photographien zeigen sehr deutlich den Unterschied der Wirkung von gelbem Glas (Fig. 9) und Chrysoidinwannen (Fig. 12). Im ersteren Falle ist das Ultraviolett geschwächt; obschon bei der enorm langen Belichtung dieser Bezirk auch noch etwas zur Wirkung gelangt. Bei Benützung des Chrysoidinschirmes wirkt das Ultraviolett und Violett fast ungeschwächt, dagegen ist das Blau und Grün unterdrückt. Die Linien im Grün bis Roth treten deutlicher hervor. Überhaupt ist die Schärfe der Linien am Negativ gross. (Man erkennt dies besonders an Fig. 9. An den Original-Negativen sind alle Spectren viel schärfer gezeichnet als in der Papier-Copie!)

---

[1] In demselben Grade wäre auch auf gewöhnlichen Platten oder Erythrosinplatten das Ultraviolett bei längerer Belichtung zur Wirkung gelangt.

[2] S. Ber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. Juni-Heft. 1886.

A a B C D E F G h H K L M N

1

2

3

4

5

6

7

Spectrum-Photographie von J. M. Eder. Lichtdruck von J. Löwy, Hofphotograph Wien.

Fig. 10, Tafel II. Sonnenspectrum auf einer Coeruleinplatte hinter rothem Glase. Belichtung 1 bis 5 Minuten. Es fehlt Ultraviolett, Violett; etwas Blau kommt zur Wirkung; Grün und Gelb fehlen. Von *D* bis über *A* erscheint das Spectrum sehr intensiv und mit scharfen Linien (*A*, *a*, *B*, *C*).

Fig. 11, Tafel II ist das zum Vergleiche beigegebene Spectrumbild auf gewöhnlicher Bromsilbergelatine (ohne Farbstoffzusatz) hinter Chrysoidinschirmen. Die Wirkung ist trotz längerer Belichtung im weniger brechbaren Theile weit zurückgeblieben im Vergleiche mit Coeruleinplatten; aber trotzdem kann man die Wirkung weit bis ins Orange verfolgen, was nicht so deutlich möglich ist, wenn man ohne Schirme arbeitet.

Fig. 12, Tafel II zeigt eine Coeruleinplatte, aber hinter einem Chrysoidinschirme. Ausser dem unterdrückten blauen Bezirk finden wir das ganze Spectrum photographirt von Ultraviolett bis über *A*. Belichtungszeit 90 Secunden. Diese Platte gibt alle Spectralbezirke gut wieder. Bei der Herstellung der Lichtdrucke wurde die Linie *A*, *a*, *B*, *C* besonders berücksichtigt und es wurde die Copie nicht so lange belichtet, dass die Linien in den anderen Bezirken genügend copirt waren, wesshalb die betreffenden Stellen weiss erscheinen. Am Originalnegativ ist das ganze Linienspectrum sichtbar.

Fig. 14 und 15, Tafel II zeigt die Anwendbarkeit von Erythrosinplatten zur Photographie von lichtschwachen Spectren. Die obere Hälfte (Fig. 14) ist das sog. Swan'sche Spectrum. (Blauer Theil der Bunsen'schen Flamme.) Belichtungszeit 12 bis 36 Stunden. Darunter findet sich zum Vergleich die Spectrumphotographie von brennendem Magnesium. Die Wirkung erstreckt von *D* bis Ultraviolett. Das Sensibilisirungs-Maximum tritt unverkennbar hervor. Im Swan'schen Spectrum kommen demzufolge Liniengruppen im Grün bis Gelb in der Photographie zum Vorschein, welche man auf gewöhnlichen Platten nicht mehr photographiren könnte.

Dadurch ist wohl die Eignung der hier beschriebenen photographisch-spectroskopischen Methoden zur Genüge nachgewiesen.

Zur graphischen Auswerthung der Functionen mehrerer Veränderlichen.

Von **August Adler,**
Assistent an der technischen Hochschule in Wien.

(Mit 2 Holzschnitten.)

Die graphische Auswerthung einer Function zweier Veränderlichen x und y ist bekanntlich für practische Zwecke von Wichtigkeit. Eine Methode, diese Aufgabe zu lösen, liegt nahe:

Ist nämlich $z = f(xy)$ die auszuwerthende Function, so entwerfe man eine Tafel, welche eine Schaar krummer Linien von der Beschaffenheit enthält, dass die Gleichung einer jeden dieser Curven, bezogen auf ein rechtwinkliges Coordinatensystem in der Form $f(xy) - z = 0$ enthalten ist, wobei z für jede dieser Curven eine bestimmte Zahl bedeutet, die von Curve zu Curve sich ändert und bei jeder dieser krummen Linien, die man Isoplethen genannt hat, auf irgend eine Weise kenntlich gemacht ist.

Will man nun $f(xy)$ für den Fall berechnen, als x und y die bestimmten aber beliebigen Zahlen x_1 und y_1 sind, so hat man nur in der schon construirten Tafel den Punkt aufzusuchen, der die Coordinaten x_1 und y_1 hat und die Zahl abzulesen, welche der Isoplethe entspricht, die durch diesen Punkt hindurchgeht; diese abgelesene Zahl ist offenbar das gesuchte $z_1 = f(x_1 y_1)$.

Hätte man z. B. eine Multiplicationstafel zu entwerfen, also die Function $z = x . y$ auszuwerthen, so würde man nach dem eben Gesagten eine Tafel zu zeichnen nöthig haben, die eine Schar gleichseitiger Hyperbeln enthielte.

L. Lalanne hat jedoch schon 1846 in einer bemerkenswerthen Abhandlung „Mémoire sur les tables graphiques“ (Annales des ponts et des chaussées) bemerkt, dass sich manchmal und

speciell in dem eben erwähnten Falle zur Anwerthung der vorgelegten Function eine Tafel benützen lässt, deren Construction bedeutend einfacher ist, als die jener Tafel, welche aus dem erwähnten allgemeinen Vorgange folgen würde:

Ist nämlich $z = x \,.\, y$ die auszuwerthende Function und setzt man

$$\log x = \xi, \log y = \eta \text{ und } \log z = \zeta \qquad 1)$$

so ist

$$\zeta = \xi + \eta. \qquad 2)$$

Die Tafel, die man nun zur Auswerthung von ζ als Function von ξ und η gemäss dem anfänglich Gesagten zu entwerfen hat, enthält nur gerade und parallele Linien, welche gegen beide Coordinatenaxen gleich geneigt sind. Diese Tafel ist also leicht mit Genauigkeit zu verzeichnen. Man kann dieselbe aber auch zur Auswerthung von $z = x \,.\, y$ benutzen; man hat zu dem Zwecke nur in dieser Tafel überall dorthin, wo man die Zahlen ξ, η, ζ hinzulegen hätte, die Zahlen x, y und z hinzuschreiben, welche mit ξ, η und ζ durch die Gleichungen 1) zusammenhängen. Eine derartige Multiplicationstafel hat auch schon Lalanne in der oben erwähnten Arbeit gegeben und sie Abacus genannt.

Es gelang ihm also in diesem speciellen Falle zur Auswerthung der vorgelegten Function statt einer Tafel mit krummlinigen Isoplethen eine solche, viel einfachere, mit geraden Isoplethen benützen zu können.

Er stellte sich nun die allgemeine Aufgabe: „Es ist eine derartige Tafel zu construiren, dass sie zur Auswerthung der beliebig vorgelegten Function $z = f(x, y)$ benutzt werden kann, und die nur gerade Isoplethen enthält.“

Für die Functionen, die aus der Gleichung $z^m + xz^n + y = 0$ folgen, gelang ihm leicht die Lösung der Aufgabe, ebenso für jede Function z von x und y, welche die Form $a\xi + b\eta + c = 0$ hat, worin ξ und η nur von x resp. y allein abhängen, während anderseits a, b und c nur von z allein abhängig sind.

Für andere Functionen, wie z. B. $z = \frac{x^2}{x+y}$, konnte er die Aufgabe nicht lösen, so dass sich ihm die Ansicht, die er übrigens nicht bewies, aufdrang, dass nicht für jede beliebige Function das aufgestellte Problem lösbar sei.

Nach Lalanne wurde diese Aufgabe, welche für die Praxis von Wichtigkeit ist, wiederholt behandelt. [1]

Allgemein gelöst wurde die Aufgabe jedoch noch nicht, und überhaupt nicht einmal strenge untersucht, ob sie in allen Fällen einer Auflösung fähig ist; auch der innige Zusammenhang dieser Aufgabe mit vielen Entwicklungen der neueren Geometrie wurde in den erwähnten Arbeiten nicht gegeben, obwohl gerade die Erkenntniss desselben nicht nur das Interesse an unserem Probleme bedeutend erhöht, sondern auch wiederholt, namentlich für die Auflösung der Gleichungen, wenigstens soviel uns scheint, zu Resultaten von practischer Bedeutung führt.

Das, was die bisherigen Bearbeiter des in Rede stehenden Problems dabei unterlassen, zu leisten, war das Ziel des Nachfolgenden.

1. Zunächst wollen wir uns jedoch erlauben einen Begriff einzuführen, der für uns von Vortheil ist: Wenn nämlich zu den Punkten irgend einer geraden oder krummen, ebenen oder unebenen Linie L Zahlen so hingeschrieben sind, dass jedem Punkte eine bestimmte Zahl und umgekehrt zukommt, so wollen wir dies Gebilde eine „Scala" nennen; die Linie L den Träger der Scala; die Scala selbst nach der geometrischen Beschaffenheit des Trägers oder nach dem Gesetze der Vertheilung der Zahlen auf dem Träger benennen.

Ist insbesondere L eine gerade Linie, x eine Zahl der Scala und s der Abstand des Punktes, bei welchen x steht, von einem festen Punkte der Scala, so wollen wir die nothwendiger Weise bestehende Gleichung $s = f(x)$ die „Gleichung der Scala" nennen; die einfachste Scala ist die, deren Gleichung $s = x$ ist; wir wollen sie eine gemeine nennen.

2. Dem Lalanne'schen Problem lässt sich nun ein reciprokes gegenüberstellen, welches, soviel wenigstens uns scheint, von grösserer practischen Wichtigkeit ist, als das Lalanne'sche selbst. Diese reciproke Aufgabe geht aus folgender Betrachtung her-

---

[1] Helmert, „Zur Herstellung graphischer Tabellen mit zwei Eingängen", Zeitschr. für das Vermessungswesen 1876. — Vogler, „Anleitung zum Entwerfen graphischer Tafeln", Berlin 1877. — A. Kapteyn, „Note sur une méthode de graduation etc." Revue univ. des Mines.

vor: Es seien X und Y zwei gerade, sonst beliebige Scalen in einer Ebene und Z sei eine beliebige krumme Scala in derselben Ebene; greift man nun auf X die Zahl x, auf Y die Zahl y heraus und verbindet die zugehörigen Punkte mit einander, so schneidet diese Verbindungslinie die Z Scala in einem Punkte, bei welchem eine Zahl z steht, die offenbar als eine Function von x und y angesehen werden kann.

Daraus folgt durch Umkehrung unsere erwähnte Aufgabe: „Gegeben sei eine Function z von x und y, also $f(xyz) = 0$; die Scalen X, Y, Z sind so zu bestimmen, dass die zugehörigen Zahlen ξ, η, ζ irgend dreier in einer Geraden liegenden Punkte von X resp. Y und Z, der Gleichung $f(\xi, \eta, \zeta) = 0$ genügen". Es wird sich gleich zeigen, dass diese Aufgabe der Lalanne'schen reciprok, also in allen jenen Fällen lösbar ist, in welchen die Lalanne'sche Aufgabe selbst einer Lösung fähig ist.

3. Gesetzt den Fall, man hätte für die Function $z = f(x, y)$ das eben aufgestellte zweite Problem gelöst, also eine Rechentafel R entworfen, welche die drei Scalen X, Y, Z enthält und zur Auswerthung der Function $z = f(x, y)$ benutzt werden kann.

Denkt man sich nun R auf eine zweite Ebene projicirt und legt den einander in beiden Ebenen entsprechenden Punkten dieselben Zahlenwerthe bei, so enthält man als Projection von R offenbar wieder eine Rechentafel, welche zur Auswerthung von $z = f(x, y)$ in genau derselben Weise wie R benutzt werden kann. Man ersieht daraus, dass jedes zu einer gezeichneten Rechentafel collineare, ebene Gebilde wieder eine brauchbare Rechentafel bildet.

Construirt man nun aber zu R ein reciprokes ebenes Gebilde R', so enthält R' zwei Strahlenbüschel X' und Y' und eine Schaar Z' von Geraden, welche eine Curve einhüllen. Legt man nun den Strahlen in R' dieselben Zahlenwerthe bei, wie den entsprechenden Punkten in R, so erhält man eine Tafel, welche auch zur Auswerthung von $z = f(x, y)$ benützt werden kann: „Man hat zu diesem Zwecke nur den Strahl x von X' mit dem Strahle y von Y' zum Schnitte zu bringen und diejenige Zahl z abzulesen, welche der Geraden von Z' entspricht, die durch diesen Schnittpunkt hindurchgeht." Nimmt man insbesondere die Mittelpunkte der Strahlenbüschel X' und Y' im Unendlichen an, so erkennt

man, dass die zu R reciproke Rechentafel R' eine Rechentafel ist, wie sie das Lalanne'sche Problem fordert; die Strahlen der Schar Z' sind dabei die Isoplethen.

Es steht also unsere Aufgabe der Lalanne'schen thatsächlich, wie oben behauptet, reciprok gegenüber.

Lassen sich die in Rede stehenden Aufgaben für eine vorgelegte Function überhaupt lösen, so gibt es also nicht eine, sondern unendlich viele Lösungen, welche man erhält, wenn man zu einer Rechentafel die collinearen und reciproken Gebilde entwirft.

Diese Bemerkung lässt sich aber nicht nur erkennen, dass die in Rede stehenden Aufgaben in inniger Beziehung zu den Entwicklungen der neueren Geometrie stehen, sie hat auch in anderer Hinsicht Interesse. Man kann nämlich dadurch, dass man zu einer vorliegenden Rechentafel ein collineares oder reciprokes Gebilde construirt, derselben eine Form geben, welche für den beabsichtigten Zweck oft vortheilhafter ist, als die ursprüngliche Gestalt derselben. Auch geht aus den obigen Bemerkungen ein grosser Vorzug der Rechentafeln hervor, welche nach dem in Rede stehenden Principe construirt werden: Man kann nämlich annehmen, dass kleine Veränderungen, welchen die Tafel unterworfen wird, wie durch Temperaturänderungen, dieselben in ein collineares und speciell affines Gebilde verwandeln; solche Veränderungen haben aber nach Obigem gar keinen Einfluss auf die Brauchbarkeit der Tafel.

4. Wir wenden uns nun zur Auflösung der in Rede stehenden Probleme.

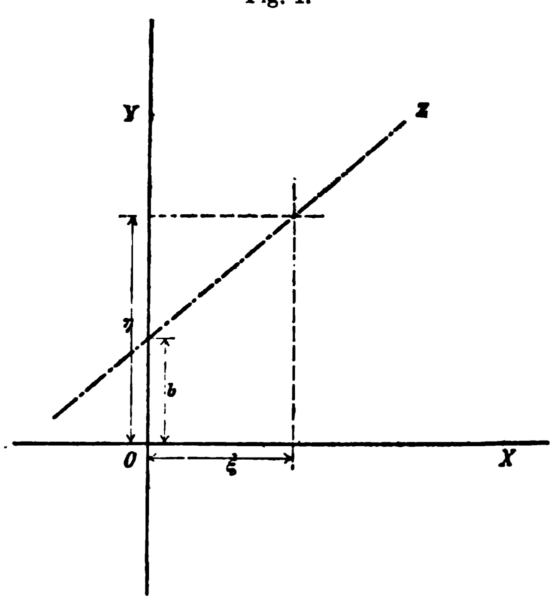
Die Lalanne'sche Aufgabe lässt sich so ausdrücken: „Gegeben sei $f(x, y, z) = 0$; es sind auf der X und Y-Axe eines Coordinatensystemes je eine Scala so zu verzeichnen, dass, wenn man in der X und Y-Scala irgend zwei Zahlen x resp. y herausgreift, welche der Gleichung $f(xyz) = 0$, worin aber jetzt z eine constante, sonst beliebige Zahl bedeutet, genügen und durch alle diese zusammengehörigen x- und y-Punkte parallele Linien zu den Coordinatenaxen zieht, dass die Schnittpunkte dieser Parallelen sämmtlich auf einer geraden Linie, Isoplethe genannt, zu liegen kommen."

Der von uns aufgestellten Aufgabe lässt sich folgender Wortlaut geben: „Gegeben sei $f(xyz) = 0$. Es sind auf der X und Y Axe eines Coordinatensystems je eine Scala derart zu verzeichnen, dass die Verbindungslinien jeder Paare von Punkten mit den Zahlen x und y, welche der Gleichung $f(x, y, z) = 0$, worin aber jetzt z eine constante, übrigens beliebige Zahl bedeutet, genügen, durch ein und denselben Punkt z hindurchgehen".

In beiden Fällen sind es also hauptsächlich die Gleichungen der Scalen auf den Axen, welche gesucht werden; kennt man deren Gleichungen, so ergibt sich auch leicht die Gleichung der Curve, welche die z-Geraden einhüllen, resp. die z-Punkte erfüllen, und die Scala auf ihr.

Schon Lalanne bemerkt in der eingangs erwähnten Abhandlung, dass die hinreichende und nothwendige Bedingung

Fig. 1.



für die Lösbarkeit des von ihm aufgestellten Problems für eine vorgelegte Function $f(x, y, z) = 0$ die ist, dass diese Function sich auf die Form:

$$\eta = a\xi + b \qquad 3)$$

bringen lässt, wobei η und ξ Functionen von y resp. x allein sind, während a und b nur von z abhängen.

Betrachtet man nämlich in 3) ξ und η als laufende Punktcoordinaten eines gewöhnlichen Coordinatensystems, so stellt Gleichung 3) für ein constantes z, also für gegebene a und b, die Gleichung einer Geraden dar, welche Gerade also nur von z abhängt; und zwar ist diese Gerade schon eine Isoplethe, wenn man auf den Axen X und Y je eine Scala construirt mit den Gleichungen $\xi = \varphi(x)$ und $\eta = \psi(y)$, wie sie aus 3) folgen.

Die Gleichung jeder Isoplethe ist dann $\eta = a\xi + b$, wobei a und b bekannte Functionen von z sind; aus Gleichung 3) findet man auch leicht die Gleichung der Curve, welche die Isoplethen einhüllen.

Da unser Problem, wie oben gezeigt wurde, dem Lalanne'schen reciprok gegenübersteht, so muss auch für unsere Aufgabe die hinreichende und nothwendige Bedingung ihrer Lösbarkeit die sein, dass sich die vorgelegte Function $f(x, y, z) = 0$ auf die Form 3) $\eta = a\xi + b$ bringen lässt. Diess sieht man auch ohne weiteres ein.

Fig. 2.

Betrachtet man nämlich ξ und η als laufende Liniencoordinaten in einem Coordinatensysteme, so stellt Gleichung 3) für ein constantes z die Gleichung eines Punktes dar und zwar schon des Punktes z der gesuchten Curve Z, wenn man Scalen auf der X resp. Y-Axe verzeichnet mit den Gleichungen

$$\xi' = -\frac{1}{\xi} = \varphi_1(x)$$

resp. $\eta' = -\frac{1}{\eta} = \psi_1(y)$, [Fig. 2], welche Gleichungen ja unmittelbar aus 3) folgen; die Coordinaten des Punktes z selbst sind: $\frac{a}{b}$ und $-\frac{1}{b}$, also nur von z abhängig; daraus findet man auch leicht die Gleichung der Curve Z.

5. Lässt sich also die vorgelegte Function $f(x, y, z) = 0$ auf die Form $\eta = a\xi + b$ bringen, wobei η und ξ nur von y resp. x

abhängen und a, b Functionen von z allein sind, so sind demnach die in Rede stehenden Probleme für diese Function leicht zu lösen, insofern als man ohne weiteres die Gleichungen der Scalen auf der X und Y-Axe geben kann und nur einfache Operationen vorzunehmen hat, um die Z-Curve und ihre Belegung zu finden.

Unsere Untersuchung über die Lösbarkeit der in Rede stehenden Probleme reducirt sich also darauf, zu untersuchen, wann sich die Function $f(x\ y\ z) = 0$ auf die Form $\eta = a\xi + b$ von der wiederholt erwähnten Eigenschaft bringen lässt.

Gesetzt also, $f(x\ y\ z) = 0$ lasse sich auf die Form 3) bringen, so zieht man aus 3) die folgenden Gleichungen:

$$0 = \xi \frac{da}{dz} \cdot \frac{\partial z}{\partial x} + a \frac{dz}{dx} + \frac{db}{dz} \cdot \frac{\partial z}{\partial x} \qquad 4)$$

$$\frac{d\eta}{dy} = \xi \frac{da}{dz} \cdot \frac{\partial z}{\partial y} + \frac{db}{dz} \cdot \frac{\partial z}{\partial y} \qquad 5)$$

Diese Gleichungen lassen sich auch so schreiben:

$$\left(\xi \frac{da}{dz} + \frac{db}{dz}\right) \frac{\partial z}{\partial x} = -a \frac{d\xi}{dx} \qquad 7)$$

$$\left(\xi \frac{da}{dz} + \frac{db}{dz}\right) \frac{\partial z}{\partial y} = \frac{d\eta}{dy} \qquad 8)$$

woraus folgt:

$$w = \frac{\frac{\partial z}{\partial x}}{\frac{\partial z}{\partial y}} = -a \frac{\frac{d\xi}{dx}}{\frac{d\eta}{dy}} \qquad 9)$$

Der linke Theil dieser Gleichung 9), den wir mit w bezeichnen wollen, kann aus der vorgelegten Function berechnet werden, ist also bekannt; der rechte Theil ist das Product aus drei Factoren, wovon einer derselben $-a$ nur von z abhängt, während die zwei anderen $\frac{d\xi}{dx}$ und $\frac{1}{\frac{d\eta}{dy}}$ Functionen von x resp. y allein sind. Man ersieht daraus, dass die nothwendige [nicht hinreichende] Bedingung für die Lösbarkeit der in Frage stehenden Probleme für die Function $f(x\ y\ z) = 0$ die ist, dass w, welches aus f abgeleitet wird, sich in drei Factoren so zerfällen lasse, dass der eine derselben nur von z, die andern nur von x resp. y ab-

hängen. Gelingt die Zerfällung, so ist damit a, ξ, η und auch b bekannt; die Aufgabe ist gelöst.[1] Dieser Satz liefert uns aber noch kein strenges Mittel, um zu entscheiden, ob sich die vorgelegte Function auf die Form 3) bringen lässt oder nicht.

Wir wollen nun für Gleichung 9) eine andere ansetzen, welche unsere weiteren Entwicklungen vereinfacht; wir setzen nämlich

$$\log w = A,\ \log(-a) = Z,\ \log\frac{d\xi}{dx} = X,\ \log\frac{1}{\frac{d\eta}{dy}} = Y \tag{10}$$

und erhalten dann aus 9):

$$A = Z + X + Y \tag{11}$$

dabei ist A in 11) eine bekannte Function von x, y und z; Z, X, Y sind noch zu suchende Functionen von z resp. x und y allein.

Aus 11) zieht man die Gleichungen:

$$\frac{\partial A}{\partial x} = \frac{dZ}{dz}\cdot\frac{\partial z}{\partial x} + \frac{dX}{dx} \tag{12}$$

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{dZ}{dz}\cdot\frac{\partial z}{\partial y} + \frac{dY}{dy} \tag{13}$$

und aus diesen beiden Gleichungen folgt durch Elimination von $\frac{dZ}{dz}$:

$$\frac{\frac{\partial A}{\partial x} - \frac{dX}{dx}}{\frac{\partial A}{\partial y} - \frac{dY}{dy}} = \frac{\frac{\partial z}{\partial x}}{\frac{\partial z}{\partial y}} = w \tag{14}$$

und aus 14) durch Differentation nach x und y schliesslich:

$$\frac{\partial^2 A}{\partial x \partial y} = w\frac{\partial^2 A}{\partial y^2} + \frac{\partial w}{\partial y}\cdot\frac{\partial A}{\partial y} - \frac{\partial w}{\partial y}\cdot\frac{dY}{dy} - w\frac{d^2 Y}{dy^2} \tag{15}$$

$$\frac{\partial^2 A}{\partial x \partial y} = \frac{1}{w}\frac{\partial^2 A}{\partial y^2} + \frac{\partial\frac{1}{w}}{\partial x}\frac{\partial A}{\partial x} - \frac{\partial\frac{1}{w}}{\partial x}\frac{dX}{dx} - \frac{1}{w}\frac{d^2 X}{dx^2} \tag{16}$$

Die Gleichung 14) im Verein mit 15) und 16) liefert nun die vollständige Lösung unserer Aufgabe, das heisst sie bieten uns das Mittel, strenge zu unterscheiden, ob die vorgelegte Function $f(x\ y\ z) = 0$ sich auf die Form 3) bringen lässt oder nicht,

---

[1] Dieses Resultat findet auch Helmert in der oben erwähnten Arbeit bei Behandlung des Lalanne'schen Problems.

und im ersten Fall zeigen sie uns einen Weg, auf dem die etwaigen Lösungen immer gefunden werden können.

w und A sind nämlich in Gleichung 14) 15) und 16), welche Gleichungen immer bestehen müssen, wenn für die vorgelegte Function eine Lösung der in Rede stehenden Aufgaben überhaupt existiren soll, bekannte Functionen der von einander vollständig unabhängigen Veränderlichen x und y [z denken wir uns mit Hilfe von $f(x, y, z) = 0$ eliminirt]. Man kann daher aus diesen drei Gleichungen X und Y als Functionen von x respective y bestimmen. Man hat zu diesem Zwecke nur in 14) für y eine bestimmte, sonst beliebige, Zahl und für $\frac{dY}{dy}$ eine vorläufig unbekannte Constante C einzusetzen; es ergibt sich dann aus 14) $\frac{dX}{dx}$ als Function von x und C; aus Gleichung 16), welcher $\frac{dX}{dx}$ genügen muss, erhält man C und damit ist $\frac{dX}{dx}$ vollständig bekannt.

Welchen Werth man nun in 14), wo jetzt $\frac{dX}{dx}$ eine bekannte Function von x ist, für X einsetzen mag, immer muss, falls die drei obigen Gleichungen überhaupt für die vorgelegte Function bestehen, für $\frac{dY}{dy}$ dieselbe Function von y erscheinen. Nicht aber für jede vorgelegte Function findet dies statt, so z. B. nicht für die Function $z = x.(x+y)$, wenn man x und y dabei als die unabhängig Veränderlichen ansieht.

Man erkennt also, dass nicht jederzeit das Lalanne'sche Problem lösbar ist; lässt es sich aber für eine Function lösen, dann kann man aus den Gleichungen 14), 15) und 16) X und Y als Functionen von x und y bestimmen; aus Gleichung 11) folgt dann Z und endlich aus Gleichung 10) die gesuchten Functionen a, ξ, η womit die Aufgabe gelöst ist.

6. In den seltensten, practisch vorkommenden Fällen ist man genöthigt, sich zum Zwecke der Auflösung unserer Aufgaben an die Gleichungen 14), 15), 16) zu wenden; in vielen Fällen kann man die vorgelegte Function unmittelbar auf die Form $\eta = a\xi + b$ bringen und damit die Aufgabe lösen, so z. B. die Functionen: $z = x+y$, $z^m + xz^n + y = 0$, $x = z + yf(z)$.

In anderen Fällen kann man durch Transformation oder Substitutionen die vorgelegte Function auf die gewünschte Form bringen; dabei kann man sich der folgenden Bemerkung oft mit Vortheil bedienen: „Lässt sich die vorgelegte Function $f(x, y, z) = 0$ auf die Form $\eta = a\xi + b$ bringen, so lässt sich auch jede Function $f[\varphi(x), \psi(y), \chi(z)] = 0$ auf dieselbe Form bringen", wie man leicht einsieht. [1]

Da z. B. $z = x + y$ eine Function von der gewünschten Form 3) ist, so lässt sich unser Problem auch für die Function $\log z = \log x + \log y$ oder, was dasselbe ist, für die Function $z = x . y$ lösen, und da also für $z = x . y$ Lösungen möglich sind, so sind solche auch für $z = x . \cos^2 y$ und $z = x \sin 2y$ vorhanden.

In vielen Fällen lässt sich auch aus Gleichung 9)

$$w = \frac{\frac{\partial z}{\partial x}}{\frac{\partial z}{\partial y}} = -a \frac{\frac{d\xi}{dx}}{\frac{d\eta}{dy}}$$

die Lösung der Aufgabe (wenn überhaupt vorhanden) finden, indem es nicht selten gelingt, die Function w in drei solche Factoren zu zerlegen, wie sie der rechte Theil der Gleichung 9) verlangt.

So z. B. wird für die Function $z = x . y$

$$w = \frac{y}{x};$$

der rechte Theil dieser Gleichung lässt sich auf unendlich viele Arten in drei Factoren so zerfällen, dass der eine nur von z, der andere nur von x und der letzte nur von y abhängt; man kann nämlich schreiben:

$$w = \frac{y}{x} = (xy)^n \frac{\frac{1}{x^{n+1}}}{y^{n-1}} = z^n \frac{\frac{1}{x^{n+1}}}{y^{n-1}}$$

17) und n dabei irgend eine Zahl bedeuten lassen.

Für jeden Werth von n, den wir in Gleichung 17) annehmen, folgt eine Lösung für die Function $z = x . y$; die Annahme $n = 0$ fordert aber eine besondere Behandlung und wir wollen sie auch zuerst geben.

---

[1] Diese Bemerkung macht auch schon Vogler in dem erwähnten Werke.

Wählt man also $n = 0$ in 17), so wird $a = -1$, $\xi = \log x$, $\eta = \log \eta$ und nach 3) $b = \log z$. Construirt man mit diesen Angaben eine Rechentafel nach dem Lalanne'schen Principe, so erhält man [Artikel 4 und Fig 1] als Isoplethen parallele, gegen beide Coordinatenaxen gleich geneigte Gerade; die Gleichungen für die Scalen auf den Coordinatenaxen selbst sind $\xi = \log x$ und $\eta = \log y$: Diese Rechentafel stellt den schon Eingangs erwähnten Abacus des Lalanne dar.

Construirt man aber nach dem von uns aufgestellten Principe die Rechentafel, so wird (Art. 4) die Z Curve eine durch den Coordinatenanfangspunkt gehende Gerade; die Gleichungen auf den Coordinatenaxen selbst sind

$$\xi_1' = -\frac{1}{\log x}, \; \eta' = -\frac{1}{\log y} \text{ [Art 4. Fig. 2].}$$

Wie schon oben erwähnt, erhält man aus einer Rechentafel wieder brauchbare, wenn man die collinearen Gebilde nimmt.

Man ersieht daher, dass man drei gerade, sich in einem Punkte schneidende, sonst aber beliebige Linien X, Y, Z immer auf unendlich viele Weisen so mit Zahlen belegen kann, dass drei Zahlen x, y, z von X, Y, Z, welche Zahlen in einer Geraden zu liegen kommen, allemal in der Relation stehen $z = x \cdot y$.

Gleichung 17) liefert aber nicht nur für $n = 0$ eine Lösung der Aufgabe, sondern auch für jeden beliebigen Werth von n, und schliesst man den Werth $n = 0$, den wir eben behandelten, aus, so kann man für alle übrigen Werthe von n die Lösung gemeinsam angeben.

Aus Gleichung 17) folgt nämlich für $n \lessgtr 0$, $a = z^n$, $\xi = \frac{1}{nx^n}$ $\eta = \frac{y^n}{n}$ und damit aus Gleichung 3) $b = 0$; nach diesen Angaben kann man sowohl nach dem Lalanne'schen Vorgange, als auch nach unserem Principe für jedes angenommene $n \lessgtr 0$ eine Rechentafel entwerfen und dieselbe durch Collineation verallgemeinern.

Construirt man diese Rechentafel nach Lalanne's Vorgange, so erhält man als Isoplethen gerade Linien, welche sämmtlich durch den Coordinatenanfangspunkt hindurchgehen. Construirt man nach dem zweiten Vorgange die Rechentafel, so wird

[da $b = 0$] die Z-Curve die unendlich feine Gerade der Ebene; die Scalen auf den Coordinatenaxen selbst sind:

$$\xi' = -\frac{1}{\xi} = -nx^n, \quad \eta' = -\frac{1}{\eta} = \frac{n}{y^n} \text{ [Art. 4, Fig. 2.]}$$

Zu dieser Rechentafel R können wir wieder die collinearen zeichnen, und da zwei Ebenen sich immer so collinear auf einander beziehen lassen, dass vier beliebigen Geraden der einen vier ebenso willkürliche Geraden der anderen entsprechen, so kann man behaupten: Drei beliebige, sich nicht in einem Punkte schneidende Geraden X, Y und Z der Ebene können immer auf unendlich viele Arten so mit Zahlen belegt werden, dass drei Zahlen x, y, z von X, Y, Z, welche in einer Geraden liegen, der Relation $z = x \cdot y$ genügen; dabei kann noch die Gerade, welche die Punkte mit den Zahlen 1 der drei Scalen X, Y, Z verbindet, beliebig angenommen werden.

Die Scalen auf den drei Geraden X, Y, Z der Rechentafel R selbststehen mit der neueren Geometrieselbst, insbesondere für den Fall $n = 1$ im innigen Zusammenhange; im letzteren Fall wird nämlich die Scala auf der X-Axe in der Rechentafel R eine gemeine Scala, in jeder zu R collinearen Rechentafel befindet sich daher auf der X-Axe (ebenso auf der Y- und Z-Geraden) eine Scala, welche durch Projection aus einer gemeinen Scala entsteht.

Scalen auf geraden Linien (und auf rationalen Curven überhaupt), welche zu einer gemeinen Scala in perspectivische Lage gebracht werden können, spielen bei unseren Entwicklungen eine hervorragende Rolle. Man könnte sie „projective Scalen" nennen, da sie ihr Wesen durch Projection nicht ändern; sie besitzen offenbar folgende Eigenschaft: „Sind p_0, p_∞ und p_1 die drei Punkte einer solchen Scala, bei welchen die Zahlen 0, ∞ und 1 stehen und ist p_x ein beliebiger Punkt derselben mit der Zahl x, so ist x gleich dem Werthe des Doppelverhältnisses dieser vier Punkte $(p_0\, p_\infty\, p_1\, p_x)$."

7. Man gelangt, so viel uns scheint, zu Resultaten von einiger Bedeutung, wenn man die obigen Entwicklungen auf die Auflösung der numerischen Gleichungen der ersten vier Grade anwendet; damit wollen wir uns nun beschäftigen.

Wir gehen dabei von der Gleichung:

$$z^2 - \frac{x}{y}z + x = 0 \quad 18) \text{ aus.}$$

Für diese Function z von x und y lässt sich leicht eine Rechentafel in unserem Sinne entwerfen, denn dividirt man Gleichung 18) durch das Product $x.z$, so geht sie in folgende über:

$$\frac{1}{x}z - \frac{1}{y} + \frac{1}{z} = 0,$$

also in eine Gleichung, welche schon die Form 3) $\eta = a\xi + b$ besitzt; dabei ist hier $a = z$, $b = \frac{1}{z}$, $\eta = \frac{1}{y}$, $\xi = \frac{1}{x}\cdot$ Construirt man mit diesen Angaben gemäss unserem Vorgange die Rechentafel, so wird diese von folgender Beschaffenheit: Auf der X- und Y-Axe sind gemeine Scalen verzeichnet, die Z-Curve ist eine Parabel mit der Gleichung $y^2 + x = 0$ und die Belegung dieser Parabel P mit Zahlen ist eine derartige, dass je zwei Punkten von P und Y, welche in einer Parallelen zur X-Axe liegen, dieselben Zahlen zukommen; die Scala auf P liegt also perspectivisch zur Scala auf Y.

Verbindet man also den Punkt x der X-Axe dieser Tafel mit dem Punkte y der Y-Axe durch eine Gerade, so schneidet diese unsere Parabel in zwei Punkte, bei welchen die Wurzeln z_1 und z_2 der Gleichung 18) stehen; da aber nach Gleichung 18) $z_1 . z_2 = x$ und $z_1 + z_2 = \frac{x}{y}$ sein muss, so ergibt sich folgende Eigenschaft dieser Rechentafel: Verbindet man zwei Punkte von P mit den Zahlen α und β, so schneidet diese Verbindungslinie die X-Axe in dem Punkte mit der Zahl $\alpha . \beta$, und die Y-Axe in dem Punkte mit der Zahl $\frac{\alpha . \beta}{\alpha + \beta}\cdot$ Man kann daher diese leicht zu entwerfende Tafel nicht nur zur Auflösung von quadratischen Gleichungen, sondern auch zur Auswerthung von Producten verwenden.

Die Verbindungslinien aller Zahlenpaare von P, die ein constantes Product geben, müssen sich nach eben Gesagtem in ein und demselben Punkte der X-Axe schneiden. Dieser Satz ist

aber nur ein speciellerFall des allgemeineren: „Die Verbindungslinien sämmtlicher Zahlenpaare ξ_1 und ξ_2, welche der Gleichung

$$\xi_1 \xi_2 + m(\xi_1 + \xi_2) + n = 0 \tag{19}$$

genügen, worin m und n gegebene, constante Zahlen sind, schneiden sich in ein und demselben Punkte"; da nämlich jedem Punkte von P eine Zahl eindeutig entspricht und umgekehrt, so ist durch Gleichung 19) eine quadratische Involution auf P festgelegt, daher das Angeführte gelten muss.[1]

Speciell schneiden sich daher auch die Verbindungslinien sämmtlicher Zahlenpaare von P, welche eine constante Summe s geben, in ein und demselben Punkte, welcher hier unendlich fern liegt und dem wir die Zahl s als Parameter beilegen wollen. Auf die unendlich fernen Geraden unserer Rechentafel R ist dann auch eine Scala festgelegt; dieselbe muss eine projective sein, da sie perspectivisch zu der Scala auf P liegt; der Punkt mit der Zahl O von P ist der Mittelpunkt des Strahlenbüschels, welches dabei auftritt.

Jedes zu R collineare ebene Gebilde bildet wieder eine in unserem Sinne brauchbare Rechentafel. Eine derselben R' hat ein besonderes Interesse; man erhält sie, wenn man R auf eine durch die Y-Axe gelegte Ebene so projicirt, dass die Projection von P ein Kreis K wird. Auf der Y-Axe, welche den Kreis im Punkte mit der Zahl O berührt, ist dann in R' wie in R die Scala eine gemeine; die Scala X, welche auf dem zu Y senkrechten Durchmesser von K liegt und mit K die Punkte mit den Zahlen O und ∞ gemein hat, ist jetzt eine projective, die aber zur Scala Y perspectivisch liegt und demnach leicht verzeichnet werden kann. Die Scala, welche wir auf der unendlich fernen Geraden der Ebene der Parabel P verzeichneten, kommt hier ins Endliche zu liegen und berührt K im Punkte mit der Zahl ∞; diese Scala, welche wir mit Σ bezeichnen wollen, ist auch eine projective Scala und liegt zur X-Scala perspectivisch.

---

[1] Dass man die quadratische Involution auf einem Kegelschnitte zur Bestimmung des Productes und der Summe zweier Zahlen benützen kann, bemerkt schon Herr L. Kotanyi in Schlömilch's Zeitschr. 1882.

Die Scala auf dem Kreise K selbst liegt perspectivisch zur Scala Y; der Punkt mit der Zahl ∞ von K ist der Mittelpunkt des dabei auftretenden Strahlenbüschels. Aber auch die Scalen X und Σ liegen perspectivisch zur Scala auf K; die Punkte mit den Zahlen 1 respective 0 von K sind in diesen Fällen die Mittelpunkte der Strahlenbüschel, welche die perspectivische Lage der Scalen vermitteln.

Auch zur Auflösung der Zahlengleichungen dritten und vierten Grades lässt sich unsere Rechentafel R mit der Parabel P mit Vortheil verwenden:

Unsere Parabel P mit der Gleichung $y^2 + x = 0$ wird nämlich von der Hyperbel H:

$$a_0x^2 - a_1xy - a_2x + a_3y + a_4 = 0$$

in den vier Wurzeln der vollständigen biquadratischen Gleichung:

$$a_0z^4 + a_1z^3 + a_2z^2 + a_3z + a_4 = 0 \qquad 20)$$

geschnitten.

Die Hyperbel ist sehr einfach zu verzeichnen; eine Asymptote A_1 von H ist parallel zur Y-Axe und geht durch den Punkt $\frac{a_3}{a_1}$ von X; die zweite Asymptote A_2 hat die Gleichung

$$y = \frac{a_0}{a_1}x + \frac{a_0a_3 - a_1a_2}{a^2}$$

sie ist daher parallel zu der Verbindungslinie der Punkte O und $-\frac{a_1}{a_0}$ von P und schneidet die Gerade $x = -\frac{a_3}{a_1}$ in dem Punkte mit der Ordinate $\frac{a_2}{a_1}$; mit der Y-Axe hat die Hyperbel den Punkt $-\frac{a_4}{a_3}$ gemein.

Man kann also hinreichende Bestimmungsstücke der Hyperbel H leicht aus der Gleichung vierten Grades erhalten und damit auf einfache Weise ihre Schnittpunkte mit P finden, wobei man natürlich nicht den ganzen Verlauf der Hyperbel zu verzeichnen nöthig hat.

Eine zweite einfache graphische Bestimmung der Wurzeln einer Gleichung dritten oder vierten Grades ergibt sich aus Folgendem:

Der Kreis K mit der Gleichung:

$$\left(x-\frac{a-1}{2}\right)^2+\left(y+\frac{b}{2}\right)^2-\left[\left(\frac{a-1}{2}\right)^2+\left(\frac{b}{2}\right)^2-c\right]=0 \qquad 21)$$

schneidet nämlich die Parabel P in den Wurzeln der Gleichung:

$$z^4+az^2+bz+c=0. \qquad 22)$$

Aus Gleichung 22) kann man, wie man sieht, leicht den Mittelpunkt und Radius des Kreises K finden.

Für die Gleichungen

$$z^n+az^n+b=0, \qquad 23)$$

wobei m und n beliebige Zahlen bedeuten, kann man Rechentafeln nach unserem Principe leicht erhalten, da schon Gleichung 23) die Form hat, welche das Lalanne'sche Problem, von der vorgelegten Function fordert.

8. Wie schon Lalanne erkannte und wie oben nachgewiesen wurde, sind die in Rede stehenden Aufgaben nicht für alle beliebigen Functionen lösbar, so z. B. lässt sich für $z=\frac{x^2}{x+y}$ keine Rechentafel entwerfen, wenn x und y als die unabhängig Veränderlichen in dieser Function angesehen werden. Lalanne bemerkte, dass man in diesem Falle mit zwei Rechentafeln zum Ziele gelangen könne; setzt man nämlich $x+y=t$, also $z=\frac{x^2}{t}$, so kann man für t und z leicht die gestellten Aufgaben lösen.

Lalanne hielt auch ein derartiges Verwenden mehrerer Rechentafeln zur Auswerthung einer Function zweier Veränderlichen für die nächst liegende Verallgemeinerung seiner Aufgabe. Es geht aber bei diesem Vorgange die ganze Übersichtlichkeit, ein Hauptvortheil, verloren; übrigens ist die naturgemässe Verallgemeinerung des Problems, wie man aus unserer reciproken Aufgabe

erkennt, wohl das folgende Problem: „Es sind drei krumme Scalen X, Y und Z in einer Ebene so zu verzeichnen, dass je drei Punkte derselben mit den Zahlen x, respective y und z, welche in einer Geraden liegen, der Relation $f(xyz) = 0$ genügen, wo $f(xyz)$ eine vorgelegte Function von x, y und z ist."

Mit dieser Aufgabe wollen wir uns nun beschäftigen:

Gesetzt drei Scalen X, Y und Z, welche der Aufgabe Genüge leisten, seien gefunden; x sei eine beliebige Zahl von X, y eine solche von Y und z eine ganz beliebige Zahl von Z; die drei Curven seien auf ein gewöhnliches Coordinatensystem bezogen und ξ und η seien die laufenden Coordinaten in demselben.

Es müssen dann offenbar folgende Gleichungen bestehen:

$$\begin{aligned} \xi &= \varphi(z) & \eta &= \psi(z) \\ \xi &= \varphi_1(x) & \eta &= \psi_1(x) \\ \xi &= \varphi_2(y) & \eta &= \psi_2(y) \end{aligned} \qquad 24)$$

sechs Gleichungen, durch welche sowohl die Träger als die Belegung der Scalen bestimmt werden.

Irgend drei in einer Geraden liegende Punkte P_x, P_y und P_z von X respective Y und Z mit den Zahlen x, respective y und z müssen die Relation

$$\begin{vmatrix} \varphi(z) & \psi(z) & 1 \\ \varphi_1(x) & \psi_1(x) & 1 \\ \varphi_2(y) & \psi_2(y) & 1 \end{vmatrix} = 0 \qquad 25)$$

befriedigen.

Da die drei Scalen X, Y und Z nun aber unser Problem lösen sollen, so müssen auch diese Zahlen x, y und z der Gleichung $f(xyz) = 0$ genügen; und da für jedes beliebige Zahlpaar x und y die Gleichungen 25) und $f(xyz) = 0$ neben einander bestehen müssen, falls diese Scalen die Aufgabe lösen, so ergibt sich, dass die nothwendige und hinreichende Bedingung für die Lösbarkeit der eben aufgestellten Aufgabe für eine vorgelegte Function die ist, dass sich diese Function auf die Form 25) bringen lasse, worin φ, ψ, φ_1, ψ_1, φ_2 und ψ_2 noch zu bestimmende Functionen bedeuten.

Lässt sich diese Transformation durchführen, so hat die Aufgabe eine Lösung, welche dann leicht gefunden werden kann; auch hier lässt sich nicht jede Function auf die Form 25) bringen, also die Aufgabe nicht immer lösen.

Es kann auch vorkommen, dass zwei oder selbst alle drei dieser Scalen zusammenfallen. Ein derartiger Fall wurde schon erwähnt: die Parabel P und ihre Axen liessen sich mit Zahlen so belegen, dass die Verbindungslinie zweier Punkte x und y von P die Axe in dem Punkte $z = x.y$ schnitt; hier fielen also die X- und Y-Scala in P zusammen. Bekanntlich lässt sich jede rationale Curve dritter Ordnung so mit Zahlen belegen, dass drei in einer Geraden liegende Punkte der Relation $x.y.z = 1$ genügen; hier fallen also alle drei Scalen in eine zusammen.

Existirt für vorgelegte Function überhaupt eine Lösung der in diesem Artikel besprochenen Aufgabe, so gibt es noch unendlich vieler solcher Lösungen, welche collinear oder reciprok der ersten entgegenstehen.

9. Auch für Functionen mehrerer Veränderlichen lässt sich oft nach unserem Principe eine Rechentafel entwerfen:

Sind nämlich X_1, X_2, ... X_n und Z $n+1$-Scalen in einer Ebene und seien $x_1\, x_2 \ldots x_n$, n Zahlen von $X_1 \ldots X_n$, welche Zahlen eine Curve C bestimmen mögen, so schneidet C die Scala Z in Punkten mit Zahlen z, so dass z als Function von $x_1 \ldots x_n$ angesehen werden kann. Umgekehrt kann man bei einer vorgelegten Function $z = f(x_1 \ldots x_n)$ die Aufgabe stellen, die Scalen $X_1 \ldots X_n$ und Z sind so zu bestimmen, dass sie in dem eben erörterten Sinne zur Auswerthung von Z benutzt werden können; es können wieder mehrere und auch alle der Scalen zusammenfallen.

Ein Beispiel zu dieser Art und Weise, Functionen mehrerer Veränderlichen auszuwerthen, kam schon oben vor: Zur Auflösung der allgemeinen Gleichung vierten Grades hatten wir nämlich eine Hyperbel zu verzeichnen und deren Schnittpunkte mit der Parabel P zu finden, und die Hyperbel wurde dadurch bestimmt, dass wir mit einfachen Functionen der Coëfficienten der Gleichung vierten Grades gewisse Punkte auf den Scalen X, Y und der unendlich fernen Scala aufsuchten, welche Punkte dann die Hyperbel bestimmten.

Für Functionen von drei Veränderlichen liefern räumliche Gebilde oft einfache Relationen. So lassen sich vier Geraden X_1, X_2, X_3, Z, welche sich in einem Punkte schneiden, aber nicht zu dreien in einer Ebene liegen, immer so mit Zahlen belegen, dass die Zahlen x_1, x_2, x_3, z von je vier ihrer Punkte, welche in einer Ebene zu liegen kommen, der Relation $z = x_1 . x_2 . x_3$ genügen; ebenso lassen sich die Seiten eines einfachen, unebenen Viereckes immer so mit Zahlen belegen, dass je vier in einer Ebene liegende Punkte dieser Seiten mit den Zahlen x_1, x_2, x_3, z die Gleichung $z = x_1 . x_2 . x_3$ befriedigen.

Zur Kenntniss der Kohlenhydrate.

I. Abhandlung.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Dr. J. Habermann, technische Hochschule in Brünn.)

Von **M. Hönig** und **St. Schubert.**

(Mit 1 Tafel.)

In einer früheren Abhandlung[1] beschrieben wir die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf einige Kohlenhydrate, namentlich auf Cellulose und Stärke, und waren damals in der Lage, eine Reihe charakteristischer Verbindungen anführen zu können, die als Ätherschwefelsäuren der betreffenden Kohlenhydrate, respective als Salze dieser Säuren zum Ausdrucke gelangten. Das Studium dieser Verbindungen sollte einerseits womöglich einen näheren Einblick in die Moleculargrösse der beiden Kohlenhydrate gewähren, anderseits aber die Klarlegung jener Verhältnisse bezwecken, unter welchen Cellulose und Stärke durch concentrirte Säuren Veränderungen erleiden.

Bezüglich des ersten Punktes konnten nur bedingte und relative Zahlengrössen aufgestellt werden, um so befriedigender jedoch waren die Resultate bezüglich des zweiten Theiles der uns gestellten Aufgabe.

Bei der Bildung der Cellulose-, beziehungsweise Stärkeschwefelsäuren und deren Salze macht sich nämlich das Princip geltend, dass — unabhängig von der procentischen Zusammensetzung — die Eigenschaften der einzelnen Verbindungen mit den Eigenschaften der verschiedenen Modificationen der Cellulose oder Stärke correspondiren.

Die ansehnliche Zahl von Verbindungen, die wir in bestimmter Folge von der Stärke erhalten konnten, entsprach der langen

---

[1] Monatsh. f. Chemie 1885, 708.

Reihe der in einander übergehenden Umwandlungsproducte, sowie sie beim Verzuckerungsprocess mit Hilfe verdünnter Säuren oder der Diastase entstehen, vom löslichen Amylum angefangen, bis zum untersten Dextrin herab.

Bei der Cellulose, von deren Umwandlungsproducten man bisher kaum ein Dextrin und dessen Bereitungsweise kannte, versprachen die gleich anfangs erzielten Resultate analog sich gestaltende Thatsachen, so zwar, dass die hier noch halb unaufgeklärten und blos geahnten Verhältnisse eingehender studiren zu können, noch weit naheliegender war, als bei der Stärke.

Ein derartiges Studium war jedoch nur dann möglich, wenn es gelang, die den Schwefelsäureverbindungen der Cellulose und Stärke zu Grunde liegenden Modificationen oder Dextrine in reinem Zustande zu isoliren. In welcher Weise diese Aufgabe gelöst wurde, konnten wir bereits in der früher citirten Schrift mittheilen.

Die freien Ätherschwefelsäuren, denen die allgemeine Formel $C_{6n}H_{10n}O_{5n-x}(SO_4)_x$ zukommt, erleiden nämlich in ihren alkoholischen Lösungen eine allmälige Zersetzung, indem der grösste Theil ihrer Säure an den Alkohol übergeht, sich mit diesem zu Äthylschwefelsäure verbindend, während schwefelsäurearme, in Alkohol schwer lösliche Verbindungen zur Ausscheidung gelangen, die den Rest ihres Säuregehaltes erst bei höheren Temperaturen verlieren und in Körper von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ übergehen, die als Cellulose-, respective Stärkedextrine angesehen werden müssen.

Damit war im Allgemeinen der Weg vorgezeichnet, den wir einzuschlagen hatten, um die den verschiedenen Schwefelsäureverbindungen zu Grunde liegenden Cellulose- und Stärkedextrine in reinem Zustande zu isoliren und ihre wichtigsten Eigenschaften festzustellen.

In der mehrfach citirten Abhandlung waren wir gleichzeitig in der Lage mitzutheilen, dass auch andere Kohlenhydrate, wie z. B. Glucose und ähnliche Zuckerarten, beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure ebenfalls Äthersäuren der Grundsubstanz $C_6H_{10}O_5$ liefern, und dass man in der gleichen Weise aus diesen Säureverbindungen dextrinartige Körper zu erhalten vermag.

Im Nachstehenden berichten wir nun über die Dextrine, welche unter den verschiedensten Bedingungen aus der Cellulose, der Stärke und dem Traubenzucker entstehen können und behalten uns vor, über die aus der Lävulose, Gallactose, dem Inulin, Rohr- und Milchzucker resultirenden Dextrine demnächst Mittheilung zu machen.

Dass wir es in allen vorliegenden Fällen mit wirklichen Dextrinen, d. h. Körpern von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ zu thun haben, beweisen folgende Elementaranalysen, die mit, bei verschiedenen Darstellungen aus den drei früher erwähnten Kohlenhydraten erhaltenen Producten ausgeführt wurden.

Die zur Verbrennung gelangten Körper wurden nach sorgfältigem Entsäuren durch Kochen in absolutem Alkohol und wiederholtes Umfällen ihrer wässerigen Lösungen mit Alkohol oder Ätheralkohol gereinigt. Sie erwiesen sich in allen Fällen als völlig rein und insbesondere als aschenfrei.

Sämmtliche Substanzen wurden vor der Verbrennung im Vacuum bei 100° C. getrocknet.

Cellulosedextrin 1 mit $[\alpha]j = +47\cdot67°$; 0 2246 Grm. Substanz = 0·3652 Grm. CO_2 und 0·1251 Grm. H_2O.

Cellulosedextrin 2 mit $[\alpha]j = +53\cdot66°$; 0·2375 Grm. Substanz = 0·3859 Grm. CO_2 und 0·1327 Grm. H_2O.

Cellulosedextrin 3 mit $[\alpha]j = +118\cdot04°$; 0·2169 Grm. Substanz = 0·3500 Grm. CO_2 und 0·1226 Grm. H_2O.

Stärkedextrin 1 mit $[\alpha]j = +178\cdot87°$; 0·2018 Grm. Substanz = 0·3286 Grm. CO_2 und 0·1131 Grm. H_2O.

Stärkedextrin 2 mit $[\alpha]j = +136\cdot24°$; 0·2431 Grm. Substanz = 0·3919 Grm. CO_2 und 0·1389 Grm. H_2O.

Glucosedextrin 1 mit $[\alpha]j = +90\cdot86°$; 0·2173 Grm. Substanz = 0·3528 Grm. CO_2 und 0·1222 Grm. H_2O.

Glucosedextrin 2 mit $[\alpha]j = +107\cdot21°$; 0·1840 Grm. Substanz = 0·2997 Grm. CO_2 und 0·1048 Grm. H_2O.

Glucosedextrin 3 mit $[\alpha]j = +132\cdot83°$; 0·1975 Grm. Substanz = 0·3200 Grm. CO_2 und 0·1116 Grm. H_2O.

In Procenten:

	Gefunden								Berechnet
	Cellulosedextr.			Stärkedextr.		Glucosedextr.			
	1	2	3	1	2	1	2	3	
C....	44·35	44·31	44·01	44·41	43·97	44·28	44·24	44·19	44·44
H ...	6·19	6·21	6·28	6·23	6·35	6·25	6·30	6·27	6·17.

Cellulose.

Um die Veränderungen, welche die Cellulose bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure erleidet, genau studiren zu können, wurden sämmtliche Versuche unter Einhaltung derselben Bedingungen angestellt und nur die Entstehungstemperatur, welche auf die Beschaffenheit der gebildeten Dextrine den meisten Einfluss ausübt, variirt.

Das Verfahren, welches hiebei beobachtet wurde, war in allen Fällen folgendes:

Eine gewogene Menge Cellulose (in Form chemisch gereinigter Baumwolle) wurde in concentrirte Schwefelsäure partienweise eingetragen und gleichmässig verrieben. Auf je 1 Grm. des Kohlenhydrats kamen 2 CC. der Säure. Die Dauer der Einwirkung betrug durchwegs eine halbe Stunde. Die Temperatur, welche während des Processes eingehalten und stets genau abgelesen wurde, blieb um so constanter, je vorsichtiger beim Eintragen der Baumwolle verfahren wurde. Niedrige Temperaturgrade wurden durch Kühlung der Reibschale in Eis oder kaltem Wasser, höhere Temperaturen durch beschleunigtes Eintragen und Verarbeiten der Baumwolle erzielt.

Die verriebene Masse wurde stets in die 8—10fache Menge absoluten Alkohols gegossen und hierin vollständig zur Lösung gebracht. Da bei dieser Operation eine oft bedeutende Temperaturerhöhung unvermeidlich ist, so empfiehlt es sich, den Alkohol sowohl vor als auch während des Lösungsprocesses zu kühlen und die verriebene Masse unter fleissigem Umrühren in kleinen Antheilen einzutragen.

Die klaren, in der Regel gelb bis braun gefärbten alkoholischen Lösungen wurden durch ein Faltenfilter gegossen und in einem bedeckten Gefässe 12—24 Stunden stehen gelassen. Die

inzwischen zur Ausscheidung gelangten Äthersäuren (niedrigen Grades) wurden auf ein Papierfilter gebracht, durch anhaltendes Waschen mit absolutem Alkohol an der Wasserluftpumpe von der Mutterlauge befreit, hierauf in einer entsprechenden Menge absoluten Alkohols suspendirt und am Rückflusskühler behufs vollständiger Entsäuerung 1—2 Stunden lang erhitzt. In der Regel empfahl es sich, die so erhaltenen Dextrine nach dem Abfiltriren dieser Operation noch einmal zu unterwerfen, um die letzten Reste der Schwefelsäure zu entfernen.

Die bei höherer Temperatur erhaltenen Producte wurden ihrer hygroskopischen Natur wegen über Schwefelsäure getrocknet und aufbewahrt.

Bei der nun folgenden Anführung der diesbezüglichen Versuche ist stets die Entstehungstemperatur, d. h. die während des Verreibens beobachtete Temperatur, ferner das Rotations- und Kupferreductionsvermögen der entstandenen Dextrine sammt den entsprechenden Daten angegeben.

Die Kupferreduction wurde nach der gewichtsanalytischen Methode von Märcker[1] durchgeführt.

Versuch I. Entstehungstemp. +3° C. (bei Eiskühlung). Die verriebene zähflüssige Masse löst sich leicht und vollständig in Alkohol zu einer farblosen Flüssigkeit. Die Ausscheidung der Äthersäure beginnt bereits nach Ablauf einer halben Stunde in Form eines gelatinösen Niederschlages. Das entsäuerte Product repräsentirt ein weisses Pulver, welches leicht zerreiblich ist und unter dem Pistill wie Kork knirscht. Mit conc. Schwefelsäure und Jod in der bekannten Weise behandelt, liefert das Product die charakteristische Blaufärbung, wesshalb es als noch unveränderte und blos desaggregirte Cellulose aufzufassen ist. Als solche ist es auch vollständig unlöslich in Wasser, wohl aber in sehr schwacher Kali- oder Natronlösung, aus welcher es jedoch durch Säuren nicht wieder gefällt wird. Die Polarisation konnte demnach nur in alkalischer Lösung von bekanntem Gehalte vorgenommen werden.

$$L = 100, \qquad c = 1\cdot2403, \qquad a = +0\cdot23\ldots$$ [2]

$$[\alpha]j = +6\cdot40°.$$

Die alkalische Lösung reducirt stark Fehling'sche Flüssigkeit.

---

[1] Landw. Vers. St., 25. Bd., p. 115.

[2] c = Grm. trockene Substanz in 100 CC. Wasser.

a = abgelesene Scalentheile für $[\alpha]j = \frac{10^4 . \alpha}{L . c}$, wobei

$\alpha = a . 0\cdot3455$ ist.

Versuch II. Entstehungstemp. 10—13° C. (bei Eiskühlung erzielt).

1. Fraction: Weisses, trockenes Pulver, nur in alkalihältigem Wasser löslich. Dasselbe wurde behufs Polarisation durch Waschen mit Wasser von den anhaftenden löslichen Dextrinen befreit.

$$L = 100, \quad c = 1\cdot3107, \quad a = +0\cdot435$$
$$[\alpha]j = +11\cdot46°.$$

2. Fraction: Weisse, amorphe Substanz, die in Wasser zu einer hyalinen Masse aufquillt, sich endlich aber zu einer schwach opalisirenden Flüssigkeit auflöst.

$$L = 100, \quad c = 0\cdot8939. \quad a = +0\cdot995$$
$$[\alpha]j = +38\cdot45°.$$

3. Fraction: Die Substanz löst sich nur schwer zu einer schwach opalisirenden Flüssigkeit.

$$L = 100, \quad c = 0\cdot8883, \quad a = +1\cdot02$$
$$[\alpha]j = +39\cdot67°$$
$$S = 0\cdot5836, \quad R = 0\cdot0876$$
$$R_1 = 0\cdot1502\ldots$$ [1]

Versuch III. Entstehungstemp. 16° (bei Eiswasserkühlung).

1. Fraction: Weisses Pulver, nur in alkalihältigem Wasser löslich.

$$L = 100, \quad c = 1\cdot3107, \quad a = +0\cdot7675$$
$$[\alpha]j = +20\cdot23°.$$

2. Fraction: Weisses, in Wasser lösliches Pulver.

$$L = 100, \quad c = 3\cdot11575, \quad a = +4\cdot84$$
$$[\alpha]j = +53\cdot66°$$
$$S = 0\cdot62315, \quad R = 0\cdot0717$$
$$R_1 = 0\cdot1151.$$

3. Fraction: Ebenso:

$$L = 100, \quad c = 1\cdot1684, \quad a = +1\cdot8$$
$$[\alpha]j = +53\cdot22°$$
$$S = 0\cdot7458, \quad R = 0\cdot0886$$
$$R_1 = 0\cdot1188.$$

Versuch IV. Entstehungstemp. 25° C. (bei gelinder Kühlung in Wasser).

---

[1] S = Grm. wasserfreier Substanz, die zur Reduction gelangte.
R = Grm. Kupferoxyd, die bei der Reduction geliefert wurden.
R_1 = Grm. Kupferoxyd auf 1 Grm. wasserfreier Substanz bezogen.

1. Fraction: Weisses, amorphes, in Wasser lösliches Pulver.

$$L = 100, \quad c = 10\cdot4713, \quad a = +14\cdot45$$
$$[\alpha]j = +47\cdot67°$$
$$S = 0\cdot62315, \quad R = 0\cdot0838$$
$$R_1 = 0\cdot1344,$$

Versuch V. Entstehungstemp. 29—30° C. (bei sehr gelinder Kühlung in Wasser).

1. Fraction: Schneeweisse, amorphe Substanz, die sich in Wasser zu einer schwach opalisirenden Flüssigkeit löst.

$$L = 100, \quad c = 1\cdot8401, \quad a = +2\cdot565$$
$$[\alpha]j = +48\cdot16°$$
$$S = 0\cdot3524. \quad R = 0\cdot0430$$
$$R_1 = 0\cdot1221.$$

2. Fraction: In Wasser leicht löslich.

$$L = 100, \quad c = 2\cdot9179, \quad a = +4\cdot78$$
$$[\alpha]j = +56\cdot59°$$
$$S = 0\cdot4286, \quad R = 0\cdot0486$$
$$R_1 = 0\cdot1134.$$

3. Fraction: Ebenso.

$$L = 100, \quad c = 2\cdot6914, \quad a = +4\cdot985$$
$$[\alpha]j = +63\cdot99°$$
$$S = 0\cdot3360, \quad R = 0\cdot0344$$
$$R_1 = 0\cdot1025.$$

4. Fraction: In Wasser löslich, weiss.

$$L = 100, \quad c = 1\cdot0593, \quad a = +1\cdot965$$
$$[\alpha]j = +64\cdot07°$$
$$S = 0\cdot4152, \quad R = 0\cdot0424$$
$$R_1 = 0\cdot1020.$$

Versuch VI. Entstehungstemp. 30—32° C. Schneeweisses, in Wasser leicht lösliches Pulver.

$$L = 100, \quad c = 1\cdot3343, \quad a = +3\cdot46$$
$$[\alpha]j = +89\cdot30°.$$

Versuch VII. Entstehungstemp. 32—34° C.

1. Fraction: Weisses, in Wasser leicht lösliches Pulver.

$$L = 100, \quad c = 2\cdot1759, \quad a = +7\cdot03$$
$$[\alpha]j = +111\cdot62°.$$

2. Fraction: Ebenso.

$$L = 100, \qquad c = 1 \cdot 4385, \qquad a = +4 \cdot 60$$
$$[\alpha]j = +110 \cdot 48^\circ.$$

Versuch VIII. Entstehungstemp. 36—38° C.
1. Fraction: Gelblich gefärbtes, leicht lösliches Pulver.

$$L = 100, \qquad c = 1 \cdot 0153, \qquad a = +3 \cdot 435$$
$$[\alpha]j = +116 \cdot 89^\circ.$$

2. Fraction: Ebenso.

$$L = 100. \qquad c = 1 \cdot 6185, \qquad a = +5 \cdot 53$$
$$[\alpha]j = +118 \cdot 04^\circ.$$

Versuch IX. Entstehungstemp. 38° C. Gelb gefärbtes, leicht lösliches Pulver.

$$L = 100, \qquad c = 1 \cdot 2666, \qquad a = +4 \cdot 46$$
$$[\alpha]j = +121 \cdot 65^\circ$$
$$S = 0 \cdot 5700, \qquad R = 0 \cdot 0425$$
$$R_1 = 0 \cdot 0745.$$

Versuch X. Entstehungstemp. 38—40° C.
Gesammtfraction: Gelb, leicht löslich; wurde behufs Bestimmung des Rotations- und Reductionsvermögens aus concentrirter, wässeriger Lösung mittelst Alkohol umgefällt.

$$L = 100, \qquad c = 1 \cdot 7704, \qquad a = +6 \cdot 545$$
$$[\alpha]j = +127 \cdot 72^\circ$$
$$S = 0 \cdot 8852, \qquad R = 0 \cdot 0414$$
$$R_1 = 0 \cdot 04676.$$

Der leichteren Übersicht wegen stellen wir die Versuchsergebnisse nachstehend in einer Tabelle, und zwar nach steigendem Rotationsvermögen der einzelnen Dextrine, zusammen.

Wie aus diesen Daten zu ersehen ist, finden die von uns u. a. O.[1] aufgestellten Behauptungen ihre volle Bestätigung: „Die Veränderungen, welchen die Cellulose durch die Schwefelsäure bei steigenden Temperaturen unterworfen ist, lassen sich dahin erklären, dass die gebildeten Äthersäuren verschiedenen Modificationen der Cellulose entsprechen, wie wir sie analog bei der Stärke in Form der löslichen Stärke und der verschiedenen Dextrine kennen."

---

[1] Monatsh. f. Chem. 1885, 716

Nr.	Entstehungs-temperatur	Löslichkeits-vermögen in Wasser	Rotation $[\alpha]j$	Kupfer-reduction R_1	Jodreaction
1	+3° C.	Unlöslich	+ 6·4 °	—	blau
2	+10—13	„	+ 11·46	—	blau
3	16	„	+ 20·23	—	blau
4	13	schwer löslich	+ 38·45	—	blauviolett
5	13	„	+ 39·67	0·1502	blauviolett
6	25	„	+ 47·67	0·1844	blauviolett
7	29—30	„	+ 48·16	0·1221	violett bis roth
8	16	leicht löslich	+ 53·22	0·1188	—
9	16	„	+ 53·66	0·1151	—
10	29—30	„	+ 56·59	0·1134	—
11	„	„	+ 63·99	0·1025	—
12	„	„	+ 64·07	0·1020	—
13	30—32	„	+ 89·30	—	—
14	32—34	„	+110·48	—	—
15	„	„	+111·62	—	—
16	36—38	„	+116·89	—	—
17	„	„	+118·04	—	—
18	38	„	+121·65	0·0745	—
19	38—40	„	+127·72	0·0467	—

Sämmtliche hier angeführten Cellulosederivate entsprechen also analogen Äthersäuren, die bei der Einwirkung der Schwefelsäure zunächst zur Bildung gelangen und demnach den Ausgangspunkt für jene bilden.

Die Derivate selbst, die uns hier allein interessiren, stellen eine Reihe wohlcharakterisirter Körper dar, deren Eigenschaften von der Entstehungstemperatur abhängig sind.

Die am niedrigsten rotirenden Producte (Nr. 1, 2, 3 der Tabelle) stehen der unveränderten Cellulose am nächsten und dürften, wenn auch äusserlich völlig verschieden, mit dem sogenannten Amyloïd identisch sein. Ihr geringes Rotationsvermögen spricht dafür, **dass der unveränderten Cellulose,** sofern man dieselbe als solche in Lösung zu bringen vermöchte, **kein Drehungsvermögen zuzuschreiben ist.**

Von besonderem Interesse sind die unter Nr. 4—7 angeführten Producte, die an der Grenze der Löslichkeit stehen und gewissermassen den Übergang zwischen den unlöslichen Producten und den leicht löslichen wirklichen Cellulosedextrinen vermitteln. Diese Übergangsglieder verhalten sich analog der löslichen Stärke und können demnach als „lösliche Cellulose" aufgefasst werden.

Die übrigen in der Tabelle angeführten Producte repräsentiren wirkliche Dextrine, deren Rotationsvermögen mit der Entstehungstemperatur steigt und sich im Allgemeinen zwischen 50—130° bewegt.

Es ist uns nicht gelungen, ein über 130° rotirendes Dextrin zu erzeugen, obgleich, wie später gezeigt werden soll, viele Anzeichen darauf schliessen lassen, dass das Drehungsvermögen dieser Dextrinreihe erst bei ungefähr 140° seinen Höhepunkt erreicht.

Ein nicht unwesentliches Kriterium für die Cellulosenatur der zuerst angeführten Derivate und deren stufenweisen Übergang in die höher rotirenden Dextrine ist die Jodreaction, die — wenn mit der nöthigen Vorsicht ausgeführt — dieselben Farbentöne von Blau in Violett und Roth aufzuweisen vermag, wie wir sie bei den von der Stärke derivirenden höheren Dextrinen kennen. So zeigen die bei Eiskühlung erhaltenen, in Wasser unlöslichen Celluloseproducte noch die reine Blaufärbung, wie sie der unveränderten Cellulose und der löslichen Stärke eigen ist, während die als „lösliche Cellulose" bezeichneten Producte sich violett bis roth färben, entsprechend den ähnlichen Reactionen der Erythrodextrine. Die höher rotirenden, wirklichen Dextrine geben keine Jodreaction mehr.

Die in Wasser löslichen Cellulosederivate besitzen weiterhin in verschiedenem Grade die Fähigkeit, alkalische Kupferlösungen zu reduciren. Dieses Verhalten ist jedoch nicht auf etwa vorhandene, geringe Zuckermengen zurückzuführen, sondern ist sowohl den Producten der löslichen Cellulose, als auch den wirklichen Dextrinen als solchen eigenthümlich. Dass jedoch die von uns dargestellten Celluloseproducte frei von Zucker sind, beweist

nicht nur die Art und Weise ihrer Entstehung, sondern auch das Verhalten der Glucose gegen concentrirte Schwefelsäure; denn bei der gegenseitigen Einwirkung von concentrirter Säure und Cellulose ist ein Hydratationsprocess, demnach eine Zuckerbildung an und für sich nicht denkbar und erscheint erst völlig ausgeschlossen durch die Thatsache, dass Glucose und ähnliche Zuckerarten durch concentrirte Schwefelsäure Wasserverluste erleiden und selbst in dextrinartige Körper übergehen. Wir vermochten denn auch selbst in den concentrirtesten Lösungen unserer Dextrine mit Barfoed'schem Reagens keinen Traubenzucker nachzuweisen.

Die Zahlen in der fünften Columne unserer Tabelle weisen im Allgemeinen die grössten Reductionswerthe bei den schwerlöslichen Celluloseproducten und den höheren Dextrinen auf und sinken bei den Enddextrinen auf den dritten Theil des ursprünglichen Werthes herab.

Von keineswegs geringem Interesse scheinen uns auch die bereits mehrfach erwähnten, regelmässigen Ausscheidungen der hiehergehörigen Äthersäuren aus ihren alkoholischen Lösungen zu sein, indem die bei den verschiedenen Entstehungstemperaturen zum Vorschein gelangten Formen derselben fast allein schon geeignet waren, ein Urtheil über die näheren Eigenschaften der zu erwartenden Dextrine zu verschaffen.

So kamen die bei sehr niedrigen Temperaturen erhaltenen Äthersäuren meist sehr bald und nur in Form gelatinöser Niederschläge zur Ausscheidung, während bei den der „löslichen Cellulose" entsprechenden, sowie allen folgenden Säureverbindungen unter dem Mikroskop die regelmässige Kugelform [1] nachgewiesen werden konnte, die bezüglich ihrer Grösse im Allgemeinen mit der Entstehungstemperatur variirt. Die grössten Formen, Kügelchen von 0·02—0·028 Mm. Durchmesser, wurden bei den Äthersäuren der löslichen Cellulose und der zunächst liegenden Dextrine beobachtet, die relativ kleinsten Formen hingegen bei den höher rotirenden Producten. (Fig. 1 und Fig. 6.)

Die Grösse der ausgeschiedenen Formen gestattet es ferner, in den meisten Fällen einen Schluss auf die Einheitlichkeit der Äthersäuren und folglich auch der Dextrine selbst zu ziehen. Die

[1] Nicht Scheibchen, wie a. a. O. von uns irrthümlich behauptet wurde.

bei niedrigen und mittleren Temperaturen erhaltenen Äthersäuren weisen stets Formen von verschiedener Grösse auf und sind demnach als Gemische verschiedener Cellulosemodificationen aufzufassen, wovon wir uns durch fractionirte Krystallisation oder Fällung mittelst Äther wiederholt überzeugen konnten. (Siehe Versuch II, III, IV.)

Vollkommen einheitliche Producte konnten nur bei höheren Temperaturen erzielt werden (Versuch VII, VIII), und hier wiesen auch die ausgeschiedenen Äthersäuren fast durchwegs gleiche Formen und Grössenverhältnisse auf.

Diese eigenthümlichen Ausscheidungen wurden jedoch nicht bei den Äthersäuren allein, sondern auch bei den entsprechenden Dextrinen beobachtet, sofern diese aus mehr oder weniger verdünnten alkoholischen Lösungen erhalten werden konnten. (Fig. 2.)

Diese mitunter sehr regelmässigen Gebilde erinnern an ähnliche Vorkommnisse, wie sie im Zellsaft verschiedener Pflanzen bereits mehrfach beobachtet wurden. Von sämmtlichen Dextrinen sind nur die niedrigen, respective die höher rotirenden, in starkem Alkohol etwas löslich.

Die verschiedenen Cellulosedextrine sind ferner durch ihr Verhalten gegen Diastase wesentlich von einander unterschieden und erinnern auch nach dieser Richtung an die Stärkedextrine, wie sie bisher bei den Verzuckerungsprocessen erhalten werden konnten.

Die Ermittlung der Einwirkung von Diastaselösungen auf die aus Cellulose entstehenden Dextrine wurde im Allgemeinen in folgender Weise durchgeführt:

Eine genau gewogene Menge des Dextrins, dessen Kupferreductionsvermögen vorher ermittelt ward, wurde auf ein bestimmtes Volumen gelöst und die Lösung mit 20 CC. eines nach der Angabe von Brown und Heron[1] frisch bereiteten Malzauszuges versetzt. Ein aliquoter Theil dieses Gemisches wurde nun durch 4—5 Stunden bei einer Temperatur von 60° C. im Wasserbade digerirt, und gleichzeitig auch eine genau abgemessene Menge des Malzextractes derselben Procedur unterworfen. Beide Kölbchen, in welchen der Versuch zur Ausführung kam, wurden während

[1] Annal. d. Ch. u. Ph. 199, 173.

desselben mit einer Rückflusskühlvorrichtung versehen, um die Concentration der Lösungen unverändert zu erhalten. Nach beendigter Operation wurde durch rasches Erhitzen bis zur Siedetemperatur die Einwirkung der Diastase unterbrochen, und hierauf sowohl in einem aliquoten Theile des Gemisches, als auch der Malzlösung das Kupferreductionsvermögen (nach Märcker's Methode) bestimmt. Durch eine einfache Rechnung war man dann in den Stand gesetzt, aus den erhaltenen Zahlen festzustellen, ob das Reductionsvermögen des ursprünglich angewendeten Dextrins sich verändert hatte, und damit auch gleichzeitig zu ermitteln, ob durch die Einwirkung der Diastase eine Veränderung des Dextrins herbeigeführt wurde oder nicht.

I. 1·2342 Grm. eines Cellulosedextrins mit dem Rotationsvermögen $[\alpha]j = +119·28°$ wurden auf 50 CC. Lösung gebracht.

10 CC. der ursprünglichen Lösung reducirten . . . . . 0·0203 Grm. CuO
Von dem Gemenge reducirt die entsprechend gleiche Quantität nach der Einwirkung . . . . 0·2768 „ „
Hievon ab der Reductionswerth des im Gemenge enthaltenen Malzauszuges . . . . 0·2531 „ „
Verbleibt als Reductionswerth des Dextrins nach der Einwirkung . . . . 0·0237 Grm. CuO
Differenz gegen den ursprünglichen Werth . . . . . +0·0034 Grm. CuO.

II. 0·62315 Grm. eines Dextrins von $[\alpha]j = +53·66°$, wie oben angegeben, behandelt, ergaben:

12·5 CC. der ursprünglichen Lösung reducirten . . . . 0·0209 Grm. CuO
Von dem Gemenge reducirt die entsprechend gleiche Quantität nach der Einwirkung . . . . 0·3206 „ „
Hievon ab der Reductionswerth des im Gemenge enthaltenen Malzauszuges . . . . 0·2495 „ „
Verbleibt als Reductionswerth des Dextrins nach der Einwirkung . . . . 0·0711 Grm. CuO
Differenz gegen den ursprünglichen Werth . . . . . +0·0502 Grm. CuO.

III. 1·5707 Grm. Dextrin mit $[\alpha]j = +47·68°$ der Einwirkung unterzogen:

10 CC. der ursprünglichen Lösung reducirten . . . . . 0·0472 Grm. CuO
Von dem Gemenge reducirte die entsprechend gleiche Quantität nach der Einwirkung . . . . 0·3574 „ „
Hievon ab der Reductionswerth des im Gemenge enthaltenen Malzauszuges . . . . 0·2400 „ „
Verbleibt als Reductionswerth des Dextrins nach der Einwirkung . . . . 0·1174 Grm. CuO
Differenz gegen den ursprünglichen Werth . . . . . +0·0937 Grm. CuO.

Die vorstehenden Versuche ergaben demnach, dass die Enddextrine der Cellulose durch Diastase keine Veränderungen erleiden, wohingegen die höheren Dextrine eine deutlich nachweisbare Umwandlung erfahren, die sich insbesondere durch ein um das Mehrfache gesteigertes Kupferreductionsvermögen kennzeichnet.

Wir haben versucht, die bei der Einwirkung von Malzextract aus den höheren Cellulosedextrinen entstehenden Producte in der Weise zu isoliren, dass wir nach dem Eindampfen der Lösung, in ähnlicher Art wie bei der Gewinnung der Maltose, wiederholt mit 90% Alkohol den Rückstand extrahirten etc. Wir sind aber bis heute, des in grösseren Mengen schwer zu beschaffenden Rohmaterials wegen, nicht in die Lage gekommen, über die Zusammensetzung und die weiteren Eigenschaften des Reactionsproductes Endgiltiges mitzutheilen.

Stärke.

Die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Stärke unter verschiedenen Bedingungen und die Isolirung der gewonnenen Dextrine wurde in derselben Weise bewerkstelligt, wie wir es bei der Cellulose des weiteren beschrieben haben, und es sei demnach diesbezüglich auf dieses Capitel verwiesen.

Versuch I. Entstehungstemp. 5—9° C. (bei Eiskühlung).

1. Fraction: Schneeweisses, amorphes Dextrin, färbt sich in wässeriger Lösung mit Jod blau.

$$L = 100, \qquad c = 0\cdot9846, \qquad a = +5\cdot42$$
$$[\alpha]j = +190\cdot18°.$$

2. Fraction: Schneeweisses, amorphes Dextrin, färbt sich mit Jod rothviolett.

$$L = 100, \qquad c = 2\cdot0296, \qquad a = +10\cdot63$$
$$[\alpha]j = +180\cdot95°.$$

Versuch II. Entstehungstemp. 9° C. (bei Eiskühlung).

1. Fraction: Schneeweiss, färbt sich mit Jod rothviolett.

$$L = 100, \qquad c = 1\cdot8591, \qquad a = +9\cdot675$$
$$[\alpha]j = +179\cdot79°.$$

2. Fraction: Weisses Pulver, gibt keine Jodreaction.

$$L = 100, \quad c = 1\cdot7037, \quad a = +8\cdot215$$
$$[\alpha]j = +166\cdot59^\circ.$$

Versuch III. Entstehungstemp. 8—10° C. (bei Eiskühlung).

1. Fraction: Die entsprechenden, aus der alkoholischen Lösung freiwillig sich ausscheidenden Äthersäuren erscheinen, unter dem Mikroskop besehen, aus regelmässig gestalteten Kügelchen (Fig. 4) zusammengesetzt, die selbst nach dem Entsäuern ihre ursprüngliche Form beibehalten (Fig. 5). Das rein weisse Dextrin färbt sich mit Jod blauviolett.

$$L = 100, \quad c = 4\cdot6608, \quad a = +24\cdot13$$
$$[\alpha]j = +178\cdot87^\circ$$
$$S = 1\cdot2118. \quad R = 0\cdot0538$$
$$R_1 = 0\cdot0443.$$

2. Fraction: Die Äthersäure besteht aus etwas kleineren Kügelchen. Das Dextrin ist rein weiss, färbt sich nicht mit Jod.

$$L = 100, \quad c = 0\cdot8025, \quad a = +3\cdot845$$
$$[\alpha]j = +165\cdot53^\circ$$
$$S = 0\cdot7242, \quad R = 0\cdot0400$$
$$R_1 = 0\cdot0552.$$

Versuch IV. Entstehungstemp. 10—12° C. (bei gelinder Eiskühlung).

1. Fraction: Die Äthersäuren fallen wie bei Versuch III in grösseren Kügelchen aus, die in dem entsäuerten Dextrin noch erhalten sind. Jodreaction blauviolett bis roth.

$$L = 100, \quad c = 4\cdot0086, \quad a = +20\cdot375$$
$$[\alpha]j = +175\cdot61^\circ$$
$$S = 0\cdot4360, \quad R = 0\cdot0202$$
$$R_1 = 0\cdot0465.$$

2. Fraction: Die Äthersäuren bestehen aus grösseren und kleineren Kügelchen. Das Dextrin färbt sich nicht mit Jod.

$$L = 100, \quad c = 2\cdot1210, \quad a = +10\cdot52$$
$$[\alpha]j = +171\cdot36^\circ$$
$$S = 0\cdot5844, \quad R = 0\cdot0304$$
$$R_1 = 0\cdot0520.$$

3. Fraction: Äthersäure, siehe Fig. 9. Das Dextrin färbt sich nicht mit Jod.

$$L = 100, \quad c = 2\cdot3113, \quad a = +10\cdot98$$
$$[\alpha]j = +164\cdot13^\circ$$

$S = 0{\cdot}5286, \qquad R = 0{\cdot}0295$
$R_1 = 0{\cdot}0560.$

Versuch V. Entstehungstemp. 24—27° C.

1. Fraction: Äthersäure krystallinisch. Das rein weisse Dextrin färbt sich nicht mit Jod.

$L = 100, \qquad c = 4{\cdot}2200, \qquad a = +20{\cdot}04$
$[\alpha]j = +164{\cdot}07.$

2. Fraction: Ebenso.

$L = 100, \qquad c = 3{\cdot}3098, \qquad a = +15{\cdot}19$
$[\alpha]j = +158{\cdot}56°.$

Versuch VI. Entstehungstemp. 25—30° C.

1. Fraction: Die Äthersäure weist einheitliche Formen auf. Das Dextrin erscheint schwach gelb gefärbt.

$L = 100, \qquad c = 1{\cdot}2906, \qquad a = +5{\cdot}43$
$[\alpha]j = +145{\cdot}36°$
$S = 0{\cdot}1874, \qquad R = 0{\cdot}0111$
$R_1 = 0{\cdot}0595.$

2. Fraction: Ebenso.

$L = 100, \qquad c = 0{\cdot}7278, \qquad a = +2{\cdot}87$
$[\alpha]j = +136{\cdot}24°$
$S = 0{\cdot}3403, \qquad R = 0{\cdot}0217$
$R_1 = 0{\cdot}0637.$

Versuch VII. Entstehungstemp. 25—30° C.

Gesammtfraction: Äthersäuren mit durchwegs einheitlichen Formen. Dextrin weiss.

$L = 100, \qquad c = 1{\cdot}0900, \qquad a = +4{\cdot}43$
$[\alpha]j = +140{\cdot}41°.$

Versuch VIII. Entstehungstemp. 30—35° C.

1. Fraction: Äthersäure gleichmässig ausgeschieden; das Dextrin gelb gefärbt.

$L = 100, \qquad c = 1{\cdot}4195, \qquad a = +5{\cdot}505$
$[\alpha]j = +133{\cdot}98°$
$S = 0{\cdot}2086, \qquad R = 0{\cdot}0126$
$R_1 = 0{\cdot}0604.$

2. Fraction: Ebenso.

$L = 100, \qquad c = 1\cdot000, \qquad a = +3\cdot87$

$[\alpha]j = +133\cdot70°$

$S = 0\cdot3795, \qquad R = 0\cdot02285$

$R_1 = 0\cdot0602.$

Der Übersicht wegen fassen wir auch hier die gewonnenen Resultate in nachstehender Tabelle zusammen.

Nr.	Entstehungs-temperatur	Rotation $[\alpha]j$	Kupfer-reduction R_1	Jodreaction
1	+ 5— 9°	+190·18°	—	blau
2	„	+180·95	—	rothviolett
3	9	+179·79	—	rothviolett
4	8—10	+178·87	0·0443	blauviolett
5	10—12	+175·61	0·0465	blauviolett—roth
6	„	+171·36	0·0520	—
7	9	+166·59	—	—
8	8—10	+165·53	0·0552	—
9	10—12	+164·13	0·0560	—
10	24—27	+164·07	—	—
11	24—27	+158·56	—	—
12	25—30	+145·36	0·0595	—
13	„	+140·41	—	—
14	„	+136·24	0·0637	—
15	30—35	+133·98	0·0604	—
16	„	+133·70	0·0602	—

Wenn wir in ähnlicher Weise, wie wir es früher bei der Cellulose gethan haben, die verschiedenen Dextrine auf ihre wichtigsten Unterscheidungsmerkmale hin untersuchen, so ergibt sich, dass sie von einander sowohl hinsichtlich ihres specifischen Drehungsvermögens und Kupferreductionsvermögens, als auch durch ihr Verhalten gegenüber von Jod und, wie unten bewiesen werden soll, gegen Diastase, ferner durch die Form ihrer Ausscheidungen und ihrer Löslichkeitsverhältnisse in Alkohol scharf gekennzeichnet sind.

Die Rotation nimmt mit steigender Entstehungstemperatur allmälig ab, und die von uns beobachteten Grenzwerthe liegen zwischen 190°—133°.

Wir möchten zunächst darauf hinweisen, dass der durch concentrirte Schwefelsäure erzielte Degradationsprocess noch weiter geht als der bei der Diastaseeinwirkung allgemein beobachtete, und dass unsere Enddextrine nahezu dieselben Rotationswerthe zeigen, wie sie seinerzeit von Guérin-Varry[1] zu +138·7° und von Musculus[2] zu +139° festgestellt wurden.

Das Verhalten gegen Jod ist aus der Tabelle selbst ersichtlich und stimmt im Allgemeinen mit bereits bekannten Thatsachen überein.

Das Kupferreductionsvermögen muss als ein relativ sehr geringes bezeichnet werden und scheint wie bei der Cellulose, wenn auch in viel geringerem Masse, mit steigender Rotation zu fallen.

Bezüglich der mikroskopischen Form der ausgeschiedenen Äthersäuren konnten wir dieselben Wahrnehmungen machen wie zuvor bei der Cellulose. Die relativ grössten, in ihren Dimensionen jedoch verschiedensten Gebilde wurden wiederum bei den niedrigsten Temperaturen erhalten, die kleinsten, dann aber stets einheitlich gestalteten Producte bei Anwendung höherer Temperaturgrade. (Fig. 6.) Dasselbe gilt auch von den Dextrinen selbst, nur ist die jeweilige Ausscheidung derselben, wegen der geringen Löslichkeit der Producte in Alkohol, eine äusserst spärliche, wenn auch deutlich nachweisbare. Man kann die grösseren, theils regelmässig kugeligen, theils maulbeerartig gestalteten Gebilde der reinen Dextrine aus entsprechend verdünnten weingeistigen Lösungen, die kleineren Formen aus starkem oder auch absolutem Alkohol durch freiwillige Ausscheidung erhalten. Keine dieser Formen zeigt jedoch das den Krystallen und den Stärkekörnern selbst eigenthümliche Verhalten zum polarisirten Licht, wesswegen man diese Art von Gebilden nicht als Krystalle ansehen kann.

Da wir in der Lage waren, auch bei Dextrinen, die auf einem anderen als dem von uns eingeschlagenen Wege dargestellt

---

[1] Gmelin's Handbuch VII, pag. 633.

[2] W. Nägelli, Stärkegruppe, pag. 39.

wurden, dieselben Formen nachzuweisen, so scheint diese Art von Ausscheidungsvermögen sämmtlichen Dextrinen der Cellulose sowohl, als auch der Stärke eigenthümlich zu sein, wofür auch die von Musculus[1] gemachten Wahrnehmungen an seinem „unlöslichen Dextrin“ Zeugniss ablegen.

Bezüglich der Einwirkung von Diastase auf die hieher gehörigen Dextrine der Stärke gilt das bei demselben Anlasse von den Cellulosedextrinen Gesagte.

Deutlich wahrnehmbare Veränderungen erleiden nur die höheren, bei niedrigen Temperaturen erhaltenen Producte, wohingegen die Enddextrine keiner nennenswerthen Einwirkung unterworfen sind.

Die einschlägigen Versuche wurden wie im vorigen Falle ausgeführt.

I. 0·7700 Grm. eines Stärkedextrins mit $[\alpha]j = +158 \cdot 56°$, wie bei der Cellulose behandelt, ergaben:

10 CC. der ursprünglichen Lösung reducirten	0·0092 Grm. CuO
Von dem Gemenge reducirte die entsprechend gleiche Quantität nach der Einwirkug	0·2599 „ „
Hievon ab der Reductionswerth des im Gemenge enthaltenen Malzauszuges	0·2502 „ „
Verbleibt als Reductionswerth des Dextrins	0·0097 Grm. CuO
Differenz gegen den ursprünglichen Werth	+0·0005 Grm. CuO.

II. Ein bei Eisktühlung dargestelltes Stärkedextrin mit $[\alpha]j = +179 \cdot 79°$ der Einwirkung unterworfen, ergab:

10 CC. Dextrinlösung reduciren ursprünglich	0·0080 Grm. CuO
Von dem Gemenge reducirte die entsprechend gleiche Quantität nach der Einwirkung	0·2718 „ „
Hievon ab der Reductionswerth des im Gemenge enthaltenen Malzauszuges	0·1657 „ „
Verbleibt als Reductionswerth des Dextrins nach der Einwirkung	0·1061 Grm. CuO
Differenz gegen den ursprünglichen Werth	+0·0981 Grm. CuO.

Fasst man all das über die Stärkedextrine Gesagte zusammen, so sehen wir, dass die durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure erhaltenen Producte dasselbe Verhalten aufweisen, wie es für die nach anderen Methoden bisher erhaltenen Dextrine

[1] Compt. rend. 70. 857.

festgestellt wurde; nur in Bezug auf das Kupferreductionsvermögen ergibt sich eine den meisten bisherigen Annahmen gegenüber abweichende Thatsache, denn wir vermochten mit Sicherheit nachzuweisen, dass allen unseren Stärkedextrinen ein, wenn auch geringes Kupferreductionsvermögen zukommt, und wir wollen hier insbesondere hervorheben, dass alle Dextrine, welche auf diese Eigenschaft hin geprüft wurden, sorgfältig gereinigt waren und sich stets vollkommen zuckerfrei erwiesen.

Wir müssen daher das Kupferreductionsvermögen als eine allen Stärkedextrinen eigenthümliche Eigenschaft bezeichnen.

Traubenzucker.

Wie wir bei einem früheren Anlasse[1] Gelegenheit hatten anzuführen, bilden sich bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Glucose nicht Äthersäuren des Körpers $C_6H_{12}O_6$, sondern es entstehen den Cellulose- und Stärkeverbindungen isomere Producte, welche auf eine Grundsubstanz von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ zurückzuführen sind. Bei der Entsäuerung der hiehergehörigen Äthersäuren gelang es demnach, stets nur dextrinartige Körper zu isoliren, und es muss daher in diesem Falle die Einwirkung der Schwefelsäure in der Weise aufgefasst werden, dass zunächst Dehydratation und dann erst die Bildung der entsprechenden Äthersäuren erfolgt. Wir besitzen demnach in dieser Reaction das einfachste Mittel, um in der Classe der Kohlenhydrate von Körpern der Gruppe $C_6H_{12}O_6$ zu jenen der Gruppe $C_6H_{10}O_5$ zu gelangen, und damit erscheint dieser, bisher noch von manchen Seiten angezweifelte Rückbildungsprocess in einfachster Weise ermöglicht.

Ähnlich wie in den beiden vorhergehenden Fällen, entstehen auch hier mit den wechselnden Bildungstemperaturen verschiedene Dextrine, die sowohl in ihrem Rotations- wie Reductionsvermögen, als auch bezüglich der anderen Eigenschaften von einander differiren.

Bei der Bereitungsweise der Äthersäuren und der entsprechenden Dextrine wurde in der bereits mehrfach beschriebenen Weise vorgegangen.

---

[1] Monatsh. f. Chem. 1885, pag. 746.

Versuch I. Entstehungstemp. 5—10° C. (bei Eiskühlung).

Der Traubenzucker kam, wie auch in allen folgenden Fällen, wasserfrei zur Verwendung. Derselbe verkleistert sich anfangs und bildet nach Verlauf der Reaction eine homogene, schwach gelb gefärbte, dickflüssige Masse. Aus der alkoholischen Lösung fällt eine krystallinische Äthersäure, jedoch in sehr geringer Menge. Aus dem Filtrate wurden demnach mittelst Äther zwei Fractionen hergestellt, welche sich als voluminöse, äusserst ygroskopische Niederschläge repräsentiren. Beide lösen sich in heissem Alkohol, aus dem sie nach langsamem Abkühlen in regelmässig ausgebildeten Kügelchen ausfallen. Desgleichen sind auch die entsäuerten Producte, also die Dextrine, zum Theil in heissem Alkohol löslich und weisen beim Ausscheiden auch dieselben Formen auf. Die entsäuerten Producte sind rein weiss und sehr hygroskopisch.

1. Fraction:

$$L = 100, \quad c = 1 \cdot 4800. \quad a = +3 \cdot 85$$
$$[\alpha]j = +89 \cdot 87°.$$

2. Fraction:

$$L = 100, \quad c + 1 \cdot 4472, \quad a = +3 \cdot 70$$
$$[\alpha]j = +88 \cdot 33°.$$

Versuch II. Entstehungstemp. 10° C. (bei Eiskühlung). Die erste Fraction der Äthersäure scheidet sich aus ihrer alkoholischen Lösung nach eintägigem Stehen in den bekannten Formen aus. (Fig. 7.) Die zweite Fraction wurde mittelst Äther gefällt.

1. Fraction: Das Dextrin ist rein weiss, hygroskopisch, in heissem Alkohol etwas löslich und scheidet sich aus letzterem in denselben Formen wie die entsprechende Äthersäure aus. (Fig. 7).

$$L = 100, \quad c = 2 \cdot 9412, \quad a = +8 \cdot 455$$
$$[\alpha]j = +99 \cdot 32°$$
$$S = 0 \cdot 1470, \quad R = 0 \cdot 0172$$
$$R_1 = 0 \cdot 1170.$$

2. Fraction: Ebenso.

$$L = 100, \quad c = 1 \cdot 0437, \quad a = +2 \cdot 745$$
$$[\alpha]j = +90 \cdot 86°$$
$$S = 0 \cdot 1409, \quad R = 0 \cdot 0170$$
$$R_1 = 0 \cdot 1206.$$

Versuch III. Entstehungstemp. 5—10° C. (bei Eiskühlung). Die Äthersäuren wurden mit Äther gefällt.

1. Fraction: Schneeweisse Masse, sehr hygroskopisch.

$$L = 100, \quad c = 0 \cdot 5027, \quad a = +1 \cdot 56$$
$$[\alpha]j = +107 \cdot 21°$$
$$S = 0 \cdot 6120, \quad R = 0 \cdot 0539$$
$$R_1 = 0 \cdot 0880.$$

2. Fraction: Ebenso.

$$L = 100, \quad c = 0\cdot9200, \quad a = +2\cdot625$$
$$[\alpha]j = +98\cdot58°.$$

Versuch IV. Entstehungstemp. 14° C. (bei gelinder Kühlung). Die der ersten Fraction entsprechende Äthersäure fällt freiwillig heraus (Fig. 8), die folgende nach dem Versetzen mit Äther.

1. Fraction:

$$L = 100, \quad c = 1\cdot9559, \quad a = +6\cdot385$$
$$[\alpha]j = +112\cdot78°$$
$$S = 0\cdot9458, \quad R = 0\cdot0741$$
$$R_1 = 0\cdot0784.$$

2. Fraction:

$$L = 100, \quad c = 2\cdot6272, \quad a = +8\cdot39$$
$$[\alpha]j = +110\cdot33°$$
$$S = 0\cdot8215, \quad R = 0\cdot0718$$
$$R_1 = 0\cdot0874.$$

Versuch V. Entstehungstemp. 18—20° C. (bei Wasserkühlung). Die dem Dextrin entsprechende Äthersäure fiel nach eintägigem Stehen freiwillig aus.

$$L = 100, \quad c = 2\cdot6414, \quad a = +9\cdot055$$
$$[\alpha]j = +118\cdot44°$$
$$S = 0\cdot3845, \quad R = 0\cdot0293$$
$$R_1 = 0\cdot0763.$$

Versuch VI. Entstehungstemp. 20—23° C. (Wasserkühlung). Die erste Fraction fällt freiwillig, die zweite und dritte nach dem Versetzen mit Äther. Die ausgeschiedenen Formen der Äthersäuren, sowie der Dextrine besonders schön ausgebildet.

1. Fraction: Weisses, ziemlich luftbeständiges Pulver.

$$L = 100, \quad c = 1\cdot9772, \quad a = +7\cdot105$$
$$[\alpha]j = +124\cdot15°$$
$$S = 0\cdot5380, \quad R = 0\cdot0349$$
$$R_1 = 0\cdot0649.$$

2. Fraction: Ebenso.

$$L = 100, \quad c = 2\cdot6994, \quad a = +9\cdot44$$
$$[\alpha]j = +120\cdot82°$$
$$S = 0\cdot6831, \quad R = 0\cdot0487$$
$$R_1 = 0\cdot0714.$$

3. Fraction: Ebenso.

$$L = 100, \quad c = 3\cdot3143, \quad a = +11\cdot42$$
$$[\alpha]j = +119\cdot04^\circ$$
$$S = 0\cdot4785, \quad R = 0\cdot0354$$
$$R_1 = 0\cdot0740.$$

Versuch VII. Entstehungstemp. 25—30° C. Das Dextrin bildet ein weisses, luftbeständiges Pulver.

$$L = 100, \quad c = 1\cdot8798, \quad a = +6\cdot7$$
$$[\alpha]j = +123\cdot14^\circ.$$

Versuch VIII. Entstehungstemp. 30—33° C. Die Ausscheidung geschieht freiwillig und in reicher Menge. Das erzielte Dextrin schwach gelb, luftbeständig, kaum in Alkohol löslich.

$$L = 100, \quad c = 0\cdot6154, \quad a = +2\cdot31$$
$$[\alpha]j = +123\cdot66^\circ$$
$$S = 0\cdot3227, \quad R = 0\cdot0226$$
$$R_1 = 0\cdot0700.$$

Versuch IX. Entstehungstemp. 32—34° C. Die Ausscheidung ist in beiden Fällen freiwillig. Die erzielten Dextrine verhalten sich wie im vorigen Falle.

1. Fraction:

$$L = 100, \quad c = 1\cdot9637, \quad a = +7\cdot55$$
$$[\alpha]j = +132\cdot83^\circ$$
$$S = 0\cdot5305, \quad R = 0\cdot0219$$
$$R_1 = 0\cdot0412.$$

2. Fraction:

$$L = 100, \quad c = 0\cdot47172, \quad a = +1\cdot755$$
$$[\alpha]j = +128\cdot54^\circ.$$

Versuch X. Entstehungstemp. 35° C. Erste und zweite Fraction der Säureverbindung freiwillig ausgeschieden, die dritte mit Äther gefällt.

1. Fraction: Dextrin gelb, luftbeständig, wenig in Alkohol löslich.

$$L = 100, \quad c = 1\cdot2123, \quad a = +4\cdot865$$
$$[\alpha]j = +138\cdot64^\circ.$$

2. Fraction: Ebenso.

$$L = 100, \quad c = 0\cdot87301, \quad a = +3\cdot465$$
$$[\alpha]j = +137\cdot12^\circ.$$

3. Fraction: Dextrin in heissem Alkohol ziemlich löslich.

$L = 100, \quad c = 1\cdot0850, \quad a = +3\cdot965$

$[\alpha]j = +126\cdot25°$

$S = 0\cdot4825, \quad R = 0\cdot0303$

$R_1 = 0\cdot0629.$

Nr.	Entstehungs-temperatur	Rotation $[\alpha]j$	Kupfer-reduction R_1	Jodreaction
1	+ 5—10° C.	+ 88·33°	—	
2	„	+ 89·87	—	
3	10	+ 90·86	0·1206	
4	5—10	+ 98·58	—	
5	10	+ 99·32	0·1170	
6	5—10	+107·21	0·0880	
7	14	+110·33	0·0874	
8	„	+112·78	0·0784	
9	18—20	+118·44	0·0763	
10	20—23	+119·04	0·0740	Keine
11	„	+120 82	0·0714	
12	25—30	+123·14	—	
13	30—33	+123·66	0·0700	
14	20—23	+124·15	0·0649	
15	35	+126·25	0·0629	
16	32—34	+128·54	—	
17	„	+132·83	0·0412	
18	35	+137·12	—	
19	„	+138·64	—	

Das Rotationsvermögen der gebildeten Dextrine steigt mit der Entstehungstemperatur und bewegt sich unseren Beobachtungen zufolge zwischen den Werthen 88°—138°.

Beim Kupferreductionsvermögen scheint die gleiche Gesetzmässigkeit wie bei der Stärke und Cellulose obzuwalten, nämlich ein allmäliges Fallen derselben mit steigender Rotation. Gegenüber Jod verhalten sich diese Art von Dextrinen durchwegs indifferent.

Bei den hier zur Ausscheidung gelangenden Äthersäuren konnten dieselben Formen- und Grössenverhältnisse beobachtet werden, wie in den beiden früheren Fällen. Die bei der Eiskühlung

erhaltenen Säuren weisen wieder, sofern sie aus alkoholischen Lösungen freiwillig zur Abscheidung kommen, die relativ grössten Formen auf; solche freiwillige Absonderungen erfolgten jedoch nicht immer, vielmehr mussten in den meisten Fällen die späteren Fractionen mittelst Äther gefällt werden. Bei höheren Temperaturen erfolgen die Ausscheidungen in leichterer Weise, weil die dabei entstehenden Äthersäuren in Alkohol schwerer löslich erscheinen als die früher erwähnten. Damit erklärt sich auch der Umstand, dass die späteren Fractionen eines und desselben Versuches niedriger rotirenden Dextrinen entsprechen.

Dieselben Löslichkeitsverhältnisse in Alkohol besitzen die Dextrine selbst und sie zeigen auch die gleichen Formen.

Das Verhalten gegenüber Diastase konnte nur bei den Enddextrinen festgestellt werden, und es ergibt sich auch hier, wie aus dem folgenden Versuch zu ersehen ist, dass diese von Diastase nicht verändert werden.

Versuch. Zur Einwirkung gelangt ein Dextrin mit $[\alpha]j = 132 \cdot 83°$.

50 CC. der ursprünglichen Lösung reducirten	0·0316 Grm. CuO
Von dem Gemisch reducirte die entsprechend gleiche Menge nach der Einwirkung	0·3260 „ „
Hievon ab der Reductionswerth des im Gemisch enthaltenen Malzauszuges	0·2932 „ „
Verbleibt als Reductionswerth des Dextrins nach der Einwirkung	0·0328 Grm. CuO
Differenz gegen den ursprünglichen Werth	+0·0012 Grm. CuO·

Bezüglich der Bildungsweise der verschiedenen Dextrine aus der Stärke mittelst concentrirter Schwefelsäure kann man auf Grund der Studien über die Verwandlungen der Stärke mit Hilfe von verdünnten Säuren und Diastase annehmen, dass auch hier ein Abbau des ursprünglichen Moleküls stattfindet. Die neueren Untersuchungen über die Einwirkung der Diastase auf Stärke lassen bekanntlich die Erklärung zu, dass das Stärkemolekül unter allmäliger Hydratation zerfällt in einen stets kleiner werdenden Dextrincomplex und in den sich gleichzeitig abspaltenden hydratisirten Rest, die Maltose. Die hiebei sich bildenden Dextrine dürfen nun mit den von uns dargestellten als identisch angesehen werden, und darum scheint uns die oben

ausgesprochene Annahme über die Wirkung der concentrirten Schwefelsäure zulässig zu sein.

Der Unterschied zwischen beiden Vorgängen bestünde darnach nur darin, dass in unserem Falle die Dextrinbildung ohne gleichzeitige Entstehung von hydratisirten Producten (Zuckerarten) vor sich geht, das ursprüngliche Stärkemolekül demnach eine directe Spaltung erleidet.

Die Einwirkung der Schwefelsäure liesse sich demzufolge so auffassen, dass zunächst Verbindungen derselben mit dem noch wenig veränderten Stärkemolekül entstehen, dass aber diese Verbindungen wegen ihrer hochmolecularen Zusammensetzung nur bei sehr niedrigen Temperaturen (Eiskühlung) erhalten bleiben. Steigt hingegen unter anderen Versuchsbedingungen in Folge der Reactionswärme die Entstehungstemperatur, so zerfallen die Schwefelsäureverbindungen in kleinere, weit beständigere Complexe, wobei das Verhältniss zwischen der Grundsubstanz und der Säure unverändert bleiben kann.

Zu der Annahme, dass die Stärke einen Molecularcomplex von sehr labilem Charakter darstellt, wird man auch durch das Verhalten derselben beim Erhitzen geführt. Wie der Eine[1] von uns neuerdings nachgewiesen hat, entstehen nämlich aus der vollkommen entwässerten Stärke — also unter Ausschluss jeder Mitwirkung des Wassers — neben löslicher Stärke noch Producte, die, wie die auf anderem Wege dargestellten Dextrine die charakteristischen Jodreactionen in derselben Reihenfolge aufweisen. Die hier gebildeten Dextrine können offenbar nur durch Zerfall des Stärkemoleküles entstanden sein, und es lassen sich daher beide Vorgänge, die Einwirkung höherer Temperaturen und die der concentrirten Schwefelsäure, als völlig gleichartig verlaufende auffassen.

Ob dieser Abbau des Stärkemoleküles nun in der Weise erfolgt, dass dasselbe in unter einander gleich grosse Theile, oder von einander verschiedene Molecularcomplexe zerfällt darüber kann man aus unseren Versuchsergebnissen endgiltige Schlüsse nicht ableiten. Man vermag aus den letzteren sowohl für die eine, wie auch für die andere Behauptung mehr oder

[1] Monatsh. f. Chem. 1884, 475.

weniger stichhaltige Gründe ins Treffen zu führen. Stellt man sich auf den Standpunkt der ersteren Annahme, so ist die Entstehung mehrerer Dextrine aus der Stärke, wie sie nicht nur bei unserem Processe, sondern auch bei den übrigen Veränderungen dieses Körpers beobachtet wurden, nur dann annehmbar, wenn man für die Stärke ein sehr grosses Molekül, z. B. 15 $(C_{12}H_{20}O_{10})$ nach Brown und Heron[1], zu Grunde legt — es sind in diesem Falle sechs Dextrine möglich; dagegen erklärt sich unter dieser Voraussetzung die Bildung von wohlcharakterisirtenEnddextrinen in sehr einfacher Weise und ebenso auch die Thatsache, dass man bei Entstehung der letzteren, da die Versuchsbedingungen eine möglichst gleichförmige Einwirkung der Schwefelsäure auf die Stärke ermöglichen, stets nur ein einheitliches Product erhält.

Lässt man hingegen die zweite Annahme gelten, den Zerfall in, der Molekulargrösse nach von einander verschiedene Complexe, dann ist die Bildung mehrer Dextrine auch bei Zugrundelegung eines kleineren Stärkemoleküles ohne weiters denkbar. In diesem Falle erscheint aber die Entstehung der höheren Dextrine stets von der gleichzeitigen Bildung sehr kleiner Dextrinmoleküle begleitet, und man müsste dann selbst unter jenen Bedingungen, wo wir durchwegs einheitliche Producte erhalten konnten, wenigstens zwei von einander verschiedene Dextrine nachzuweisen im Stande sein, wenn man nicht anders unsere thatsächlich beobachteten Endglieder als die Repräsentanten jener kleinsten Spaltungsproducte ansehen will. Unter letzterer Voraussetzung hätten wir aber stets neben der Bildung der höheren Reihenglieder jene unserer Enddextrine beobachten müssen und, da wir niemals in die Lage kamen, Derartiges feststellen zu können, so bliebe nur noch die Entstehung kleinerer Spaltungsproducte, als der thatsächlich beobachteten, die auf dem von uns eingeschlagenen Wege nicht zur Abscheidung gebracht werden können, zur Annahme übrig, eine Annahme, die insoferne zulässig wäre, als wir thatsächlich aus unseren Versuchen die Gesetzmässigkeit abzuleiten vermögen, dass die Ätherschwefelsäuren der Dextrine um so leichter in Ätheralkohol löslich

---

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 231, 125.

erscheinen, je tiefer in der Reihe das entsprechende Dextrin zu stehen kommt.

Diese Erklärungsweise besitzt aber sehr viel Gezwungenes an sich und es muss weiteren, eingehenderen Studien vorbehalten bleiben, sicherere Anhaltspunkte für eine endgiltige Entscheidung dieser Frage zu gewinnen.

Nachdem wir bei der Cellulose gleichfalls im Stande waren eine Reihe von Dextrinen zu erhalten und der ganze Bildungsvorgang derselben überhaupt eine grosse Ähnlichkeit mit dem bei der Stärke sich abspielenden Processe zeigt, so kann die Wirkungsweise der Schwefelsäure auf die Cellulose in der gleichen Weise gedeutet werden.

Die Dextrine der Stärke und Cellulose miteinander nach einer bestimmten Richtung hin verglichen, weisen ähnliche Verhältnisse, wie wir sie beispielsweise bei der Rechts- und Linksweinsäure antreffen, auf; sie verhalten sich zu einander, wenn diese Bezeichnungsweise zulässig ist, in gewissem Sinne wie Spiegelbilder. Die Endglieder beider Reihen zeigen nämlich in allen ihren Eigenschaften eine derartige Übereinstimmung, dass wir nicht anstehen, sie als identisch anzusehen. Von hier aus bewegt sich nun das Drehungsvermögen bei der Stärke ebenso nach aufwärts, wie bei der Cellulose nach abwärts, bis es durch fast gleiche Abstände das eine Mal in der löslichen Stärke seinen höchsten, das andere Mal in der löslichen Cellulose seinen kleinsten Werth erreicht.

In Bezug auf das Reductionsvermögen dagegen bilden beide Zweige eine zusammenhängende Reihe, indem dasselbe von seinem grössten Werthe, welcher den Producten der löslichen Cellulose zukommt, allmälig bis Null, der löslichen Stärke entsprechend, abnimmt.

Auf die anderen Gesetzmässigkeiten, welche zwischen den Eigenschaften der Dextrine sowohl der einen, als auch der anderen Reihe bestehen, haben wir schon früher verwiesen.

Die Entstehung der Dextrine aus dem Traubenzucker muss, wie wir schon andeutungsweise hervorhoben, als das Resultat eines wesentlich complicirteren Vorganges angesehen werden. Hier wirkt die Säure unter Wasserabspaltung auf das Zuckermolekül zunächst condensirend ein, in ähnlicher Weise, wie dies

in neuerer Zeit bei einer grossen Anzahl von aldehyd- und ketonartigen Körpern beobachtet wurde. Es scheint, dass die Schwefelsäure im Stande ist, mehrere Zuckermoleküle zu condensiren, dass jedoch dieses Condensationsproduct, respective seine Äthersäuren, ähnlich wie bei der Stärke und Cellulose, nur bei niedrigen Temperaturen beständig ist; bei höheren Temperaturen erleidet es gleichfalls einen Zerfall, bis schliesslich bei den höchsten von uns eingehaltenen Temperaturen dasselbe Enddextrin resultirt, wie wir es von der Stärke und Cellulose erhalten haben.

Die bei niedrigen Temperaturen aus dem Traubenzucker entstehenden, nach unserer Anschauung hochmolecularen Dextrine weisen wohl in Bezug auf das Reductions- und Drehungsvermögen den Cellulosedextrinen ähnliche Verhältnisse nach, sie unterscheiden sich aber von denselben wesentlich durch ihre grössere Löslichkeit in Alkohol und ihre sehr bedeutende Hygroskopicität.

Erklärung der Tafel.

(Vergrösserung 500 mal.)

Fig. 1. Celluloseschwefelsäure bei Eiskühlung dargestellt.

„ 2. Cellulosedextrin aus alkoholischer Lösung erhalten.

„ 3. Ausscheidungen der Celluloseschwefelsäure (Fig. 1) nach mehrwöchentlichem Liegen in der Mutterlauge (schwefelsäurehaltigem Alkohol). Eingetretene Schichtung.

„ 4. Stärkeschwefelsäure bei Eiskühlung dargestellt.
a) Ein zerdrücktes Kügelchen.
b) Ein maulbeerartiges Gebilde.

„ 5. Kügelchen der vorigen Säure, die nach vollständigem Entsäuern (durch Aufkochen in absolutem Alkohol) ihre ursprüngliche Form behalten haben;
a) ein Bruchstück.

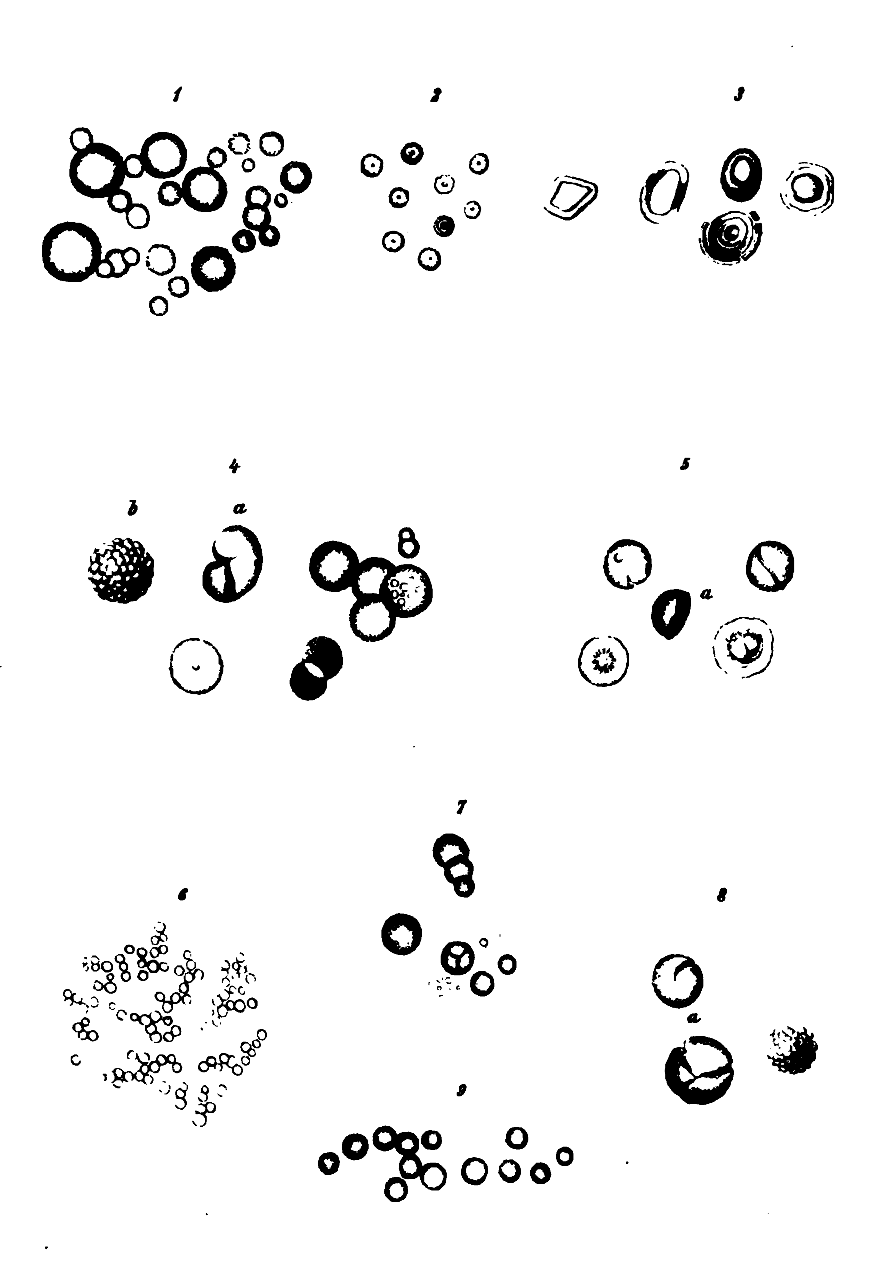
„ 6. Formen sehr niedriger Dextrine der Cellulose, Stärke oder Glucose.

„ 7. Äthersäuren und die entsprechenden Dextrine der Glucose, bei Eiskühlung erhalten.

„ 8. Äthersäuren und die entsprechenden Dextrine der Glucose bei gelinder Kühlung erhalten;
a) zerdrückt.

„ 9. Die den Äthersäuren und Dextrinen der Cellulose, Stärke und Glucose gemeinsamen Ausscheidungsformen, bei mittleren Temperaturen erhalten.

M. Hönig u. St. Schubert: Zur Kenntniss der Kohlenhydrate.



Autor del. Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien

XVIII. SITZUNG VOM 15. JULI 1886.

Das k. k. Ministerium für Cultus und Unterricht übermittelt den von der indo-niederländischen Regierung eingelangten II. Theil des Werkes „Krakatau“, von R. D. M. Verbeek.

Der niederösterreichische Landesausschuss übermittelt den Jahresbericht der niederösterreichischen Landesirrenanstalten Wien, Ybbs und Klosterneuburg pro 1884.

Die Direction des meteorologischen Instituts von Rumänien in Bukarest übersendet den I. Band (1885) der von diesem Institute herausgegebenen „Annales de l'Institut météorologique de Roumanie“ (französ. und rumän. Text), bearbeitet von dem Institutsdirector Prof. Stefan C. Hepites.

Herr Prof. Dr. Philipp Knoll in Prag übersendet eine Abhandlung: „Über die nach Verschluss der Hirnarterien auftretenden Augenbewegungen“.

Ferner übersendet Herr Prof. Ph. Knoll eine Abhandlung: „Über die Augenbewegungen bei Reizung einzelner Theile des Gehirns“.

Herr Prof. Dr. J. Habermann übersendet folgende Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Brünn:

1. „Über die Elektrolyse organischer Substanzen“, von Herrn Prof. J. Habermann.
2. „Über den Amylalkohol des Melassenfuselöls“, von Herrn Hans Rauer.
3. „Über Leinölsäure“, von Herrn Karl Peters.

Herr Prof. Dr. A. v. Frisch in Wien übersendet eine Mittheilung: „Über Pasteur's Praeventivimpfungen gegen Hundswuth“.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über die zu einer singularitätenfreien ebenen algebraischen Curve gehörigen ϑ-Functionen“, von Herrn Georg Pick, Privatdocent an der deutschen Universität in Prag.
2. „Einiges aus der Kreistheilung“, von Herrn Anton Th. Pawłowski, Realschul-Supplent in Czernowitz.
3. „Quantitative Reactionen zur Ausmittlung der Harze“, von den Herren M. v. Schmidt und F. Erban in Wien.
4. „Zur Constitution des Cinchonins“, vorläufige Mittheilung von Herrn Prof. Dr. Zd. H. Skraup in Wien.
5. „Notiz über die *m*-Chinolinbenzcarbonsäure“, von den Herren Prof. Dr. Zd. H. Skraup und Ph. Brunner.

Das w. M. Herr Prof. v. Barth überreicht vier in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

1. „Untersuchungen über Papaverin“, IV. Abhandlung, von Dr. Guido Goldschmiedt.
2. „Über einige neue Salze des Papaverins“, von stud. chem. Rudolf Jahoda.
3. „Eine neue Reaction zur Nachweisung geringer Mengen Blausäure“, von Dr. Georg Vortmann.
4. „Über die Anwendung des Natriumthiosulfats an Stelle des Schwefelwasserstoffgases im Gange der qualitativen chemischen Analyse“, von Dr. Georg Vortmann.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Dr. J. Kachler: „Über Mannit aus dem Cambialsafte der Fichte“.

Der Vorsitzende überreicht eine im physikalischen Institute vom Herrn k. k. Hauptmann C. A. Porges ausgeführte Untersuchung: „Über eine Inductionserscheinung“.

Herr Prof. Dr. E. Lippmann in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über Wasserstoffentziehung mittelst Benzoylhyperoxyd“.

Über Mannit im Cambialsafte der Fichte.

Von **J. Kachler.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Lieben.)

Wie die Zuckerarten überhaupt, so wurde auch der Mannit als ein häufiger Bestandtheil der verschiedensten Pflanzensäfte aufgefunden, und mögen, bevor die folgenden Versuche beschrieben werden sollen, diejenigen Literaturangaben hier Platz finden, welche sich auf zuckerartige Körper aus Nadelhölzern beziehen.

Berthelot[1] beschreibt eine eigenthümliche Zuckerart, den Pinit $C_6H_{12}O_5$, welchen er aus den Ausschwitzungen einer californischen Fichte (*Pinus Lambertina*) als halbkugelförmige, strahlige Krystallmassen erhalten hatte, die hart, süss, in Wasser leicht, in Alkohol unlöslich sind, und über 150° schmelzen; specifisches Gewicht 1·52; $(\alpha)j = +58 \cdot 6°$; der Pinit ist nicht gährungsfähig und ohne Einwirkung auf eine alkalische Kupferlösung.

Johnson[2] hat aus den Ausschwitzungen einer Pinusspecies, welche auf den Abhängen der Sierra Nevada wächst, den Fichtenzucker abgeschieden und gefunden, dass er mit dem von Berthelot als Pinit beschriebenen übereinstimmt.

Weiter hat Rochleder[3] in den Nadeln der gewöhnlichen Tanne (*Abies pectinata*) eine eigenthümliche Zuckerart aufgefunden, die er Abiëtit nennt, und von der er angibt, dass sie in ihrem Äusseren viel Ähnlichkeit mit Mannit besitze, sich jedoch davon in den Löslichkeitsverhältnissen und in der Zusammensetzung $C_6H_8O_3$ wesentlich unterscheidet.

---

1 Annal. Chim. et Phys. (3) 46, 76; Journ. f. prakt. Chem. 67, 233.
2 Sill. Amer. Journ. (2) 22, 6; Journ. f. prakt. Chem. 70, 245.
3 Wiener Akad. 58, 222; Zeitschrift f. Chem. 1868, 728.

Tiemann und Haarmann bemerken in ihrer bekannten Arbeit[1] nur, ohne Näheres anzuführen, dass die ausgeschiedenen Krystalle (Coniferin) „durch Abpressen von dem anhaftenden, eine eigenthümliche Zuckerart, Pinit, enthaltenden Syrup möglichst getrennt" werden.

Vor mehreren Jahren bot sich die Gelegenheit, grössere Mengen von dem Cambialsafte der gewöhnlichen Fichte oder Rothtanne (*Pinus Abies* L. *Abies excelsa* DC.) sammeln zu lassen, um daraus das so interessante Coniferin zu gewinnen. Den gefällten und von den Ästen befreiten Stämmen wurde die Rinde, welche für Zwecke der Gerberei diente, abgezogen und so rasch als möglich der Cambialsaft mittelst kleiner lockerer Leinentücher aufgewischt und letztere öfters in Gefässe ausgepresst. Zwei Arbeiter sammelten auf diese Weise im Monat Juni 1882 von beiläufig 1200 Fichtenstämmen (25 bis 30 Cm. Durchmesser) 72 Liter Saft.

Der trübe und mechanisch verunreinigte Saft wurde nach den Angaben von Tiemann und Haarmann[2] aufgekocht und filtrirt; er bildete nun eine vollkommen klare, schwach weingelb gefärbte Flüssigkeit von angenehmem harzartigen Geruche und süsslichem, etwas zusammenziehendem Geschmack; die Dichte betrug 1·025 bei 15° C. Verschiedener Umstände halber blieb der Saft in diesem Zustande etwa fünf Wochen in verschlossenen Flaschen im Keller stehen und wurde erst nach dieser Zeit abgedampft. Beim Öffnen der Flaschen zeigte sich, dass Kohlensäure gebildet war und der etwas dunkler gefärbte Saft eine schleimige Consistenz angenommen und eine geringe Menge eines weisslichen pulverigen Körpers abgesetzt hatte. Während des Eindampfens auf dem Wasserbade wurde die Flüssigkeit immer dunkler und schied fortwährend braune harzige Häute aus, die einen nicht unangenehmen, an Vanille erinnernden Geruch zeigten.

Nachdem vier Fünftel des Volumens verdunstet waren, blieb eine trübe, dicke, dunkelbraune Flüssigkeit zurück, welche einer

[1] Berl. Ber. 1874, 609.
[2] Berl. Ber. 1874, 609.

gewöhnlichen Rübenmelasse an Geruch und Geschmack sehr ähnlich war. Erst nach beinahe einjährigem Stehen hatten sich nadelförmige Krystalle ausgeschieden, die jedoch nur mit grossen Schwierigkeiten und Verlusten durch Abseihen, Absaugen, Pressen etc. von der dicken Mutterlauge getrennt werden konnten. Schon bei dem ersten Reinigungsversuche, Umkrystallisiren aus Wasser, worin diese krystallinische Substanz leicht löslich war, ergab sich, dass dieselbe kein Coniferin, sondern ein zuckerartiger Körper sei.

Durch fortgesetztes Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle und schliesslich durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gelang es, 155 Grm. ziemlich farbloser, aus feinen, glänzenden Nadeln bestehender Substanz zu gewinnen. Zur näheren Untersuchung wurden 50 Grm. derselben in wenig Wasser gelöst und durch Zusatz von viel Alkohol, in welchem der fragliche Körper schwerer löslich ist, zum grössten Theile in Gestalt feiner, farbloser, verfilzter Nadeln gefällt, die abgesaugt und mit wenig verdünntem Alkohol gewaschen wurden. Bei dem darauffolgenden Lösen in wenig Wasser und langsamem Verdunsten erhielt man farblose, nadelförmige oder prismatische Krystalle, die sich in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung als Mannit $C_6H_{14}O_6$ erwiesen.

Die Krystalle sind ziemlich hart, luftbeständig, verlieren selbst im Vacuum über Schwefelsäure und bei 100° C. nichts von ihrem Gewichte; sie besitzen einen süssen Geschmack und schmelzen im Capillarröhrchen bei 165—166° C.; die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz schmilzt bei 166° C. und erstarrt krystallinisch; sie sind in Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwer, in Äther unlöslich, dagegen in kochendem Alkohol gut löslich. Die wässerige Lösung bleibt beim Kochen mit concentrirter Salzsäure klar und verändert eine alkalische Kupferlösung selbst beim Kochen nicht merklich; ferner wurde eine ziemlich concentrirte Lösung der Substanz als optisch inactiv gefunden.

Bei der damit vorgenommenen Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0·3169 Grm. bei 100° getrockneter, aus Wasser krystallisirter Substanz gaben 0·4564 Grm. Kohlensäure und 0·2222 Grm. Wasser.

II. 0·3955 Grm. aus einer concentrirten wässerigen Lösung durch Alkohol gefällter Substanz, die durch zwei Tage im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet war, lieferten 0·5732 Grm. Kohlensäure und 0·2730 Grm. Wasser.

	Mannit $C_6H_{14}O_6$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	39·56	39·28	39·52
H	7·69	7·79	7·67

Herr Hofrath Prof. v. Zepharovich hatte die Güte, diese Substanz auch noch krystallographisch zu untersuchen und mit Mannitkrystallen aus der Sammlung des hiesigen Laboratoriums zu vergleichen, wobei er vollständige Übereinstimmung constatirte. Bei dieser Untersuchung ergab sich jedoch, dass die seinerzeit von Schabus[1] in dieser Richtung gemachten Angaben etwas differiren. Durch die Freundlichkeit des Herrn Regierungsrathes Prof. Bauer erhielt ich zum Vergleiche eine Probe Mannitkrystalle aus der Sammlung seines Laboratoriums an der k. k. technischen Hochschule, welche im Schmelzpunkte (166° C.), sowie der Zusammensetzung mit meiner Substanz übereinstimmte und in krystallographischer Hinsicht jedoch vollständig mit den Beobachtungen von Schabus übereinkam.

0·5563 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·8080 Grm. Kohlensäure und 0·3878 Grm. Wasser.

	Mannit	Gefunden
C	39·56	39·61
H	7·67	7·74

Es hat nun den Anschein, als ob dem Mannit die Eigenschaft zukäme, in zwei verschiedenen, allerdings ähnlichen Formen zu krystallisiren, und wird Herr Hofrath v. Zepharovich die näheren Daten am geeigneten Orte mittheilen.

---

1 Bestimmung der Krystallgestalten in chemischen Laboratorien erzeugter Producte, von J. Schabus. Wien 1885. Jahresbericht f. Chem. 1854, 627.

Um die Identität der aus dem Fichtencambialsafte gewonnenen Zuckerart mit dem Mannit weiterhin darzuthun, wurde aus einer Partie des ersteren nach den Angaben von Strecker[1] Nitromannit dargestellt. Es wurden feine, wollige, seidenglänzende Nadeln erhalten, welche im Capillarrohr bei 110—111° C. schmelzen und weiter erhitzt sich rasch zersetzen und alle übrigen Eigenschaften des Nitromannites besitzen. Da die Literaturangaben über den Schmelzpunkt des Nitromannits ziemlich weit auseinandergehen, indem er nach Béchamps[2] bei 68—72° C. schmelzen und bei 90° sich zersetzen soll, während Tichanowitsch[3] beobachtet, dass derselbe sich im feuchten Zustande gegen 100°, im trockenen erst gegen 120° zersetze, so wurde aus einer grösseren Menge Mannit aus der Laboratoriumssammlung Nitromannit nach Strecker dargestellt und gefunden, dass der Schmelzpunkt sehr von der Reinheit und besonders von dem Trockenheitsgrade des Präparates abhängig ist. Lufttrockener Nitromannit schmilzt meist gegen 100—101° C.; bei neuerlichem Schmelzen schon bei 75—80° C. Dagegen zeigt mehrmals umkrystallisirter, aus feinen Nadeln bestehender Nitromannit nach längerem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure in ein Capillarröhrchen eingefüllt, immer den Schmelzpunkt von 110—111° C.; nach dem Erkalten erstarrt er strahlig krystallinisch.

Bei der Behandlung der aus dem eingedampften Cambialsafte abgeschiedenen Krystallmasse (hauptsächlich Mannit) mit Wasser, blieb ein gelblich gefärbtes, schweres, sandiges Pulver (circa 45 Grm.) zurück, das selbst in heissem Wasser sich nicht löste und bei näherer Untersuchung sich als eine Verbindung von Manganoxydul, Magnesia und Oxalsäure erwies. Erst beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wurde es in Lösung gebracht und konnte die Oxalsäure durch öfteres Ausschütteln mit Äther abgeschieden und durch ihren Schmelzpunkt, ihre Reactionen etc. identificirt werden. Die saure Lösung enthielt

[1] Annal. Chem. und Pharm. 73, 59.
[2] Compt. rend. 51, 258.
[3] Zeitschr. f. Chem. 1864, 482.

das Manganoxydul und die Magnesia in ziemlich gleichen Mengen.

Die oben erwähnte melassenartige Mutterlauge ist dunkelbraun und sehr süss von Geschmack; sie reducirt eine alkalische Kupferlösung in hohem Grade, so dass wahrscheinlich ist, es sei eine ziemliche Menge Traubenzucker vorhanden. Bei dem Umstande, dass gar kein Coniferin erhalten wurde, ist wohl anzunehmen, dass sich dasselbe bei dem längeren Stehen des Cambialsaftes vor dem Eindampfen in die beobachteten harzigen Körper und in Traubenzucker zersetzt hat.

Im Jahre 1884 wurde abermals, und zwar ebensoviel Cambialsaft von Fichtenstämmen gesammelt; der durch Aufkochen und Filtriren geklärte Saft jedoch sofort auf dem Wasserbade eingedunstet. Nach zwei Wochen hatte sich eine ziemliche Menge kleiner kugeliger Aggregate von feinen Nadeln abgeschieden, die von der braunen Mutterlauge getrennt und aus heissem Wasser umkrystallisirt, etwa 200 Grm. Coniferin lieferten. Auch hier blieb bei der Behandlung mit Wasser die oben erwähnte eigenthümliche Verbindung der Oxalsäure mit Mangan und Magnesia zurück.

Die Mutterlauge reducirte eine alkalische Kupferlösung in viel geringerem Grade als die erstere, woraus geschlossen werden könnte, dass der Traubenzucker, wenn nicht ganz, so doch zum grössten Theile durch Zerlegung des Coniferins entsteht und im Cambialsafte neben Coniferin Mannit, und neben anderen Salzen Oxalate von Mangan und Magnesia enthalten sind, wenn nicht, was auch möglich wäre, der Mannit erst durch einen Gährungsprocess aus dem Traubenzucker gebildet wird.

Über eine Inductionserscheinung.

Von C. A. Porges,

k. k. Hauptmann.

(Mit 1 Holzschnitt.)

Das Septemberheft des Jahrganges 1884 des „London Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science" enthält unter dem Titel „A Magnetoelectric Phenomenon, by C. V. Boys" Mittheilungen über eine Inductionserscheinung, welche sich darin äussert, dass ein zwischen den Polen eines Elektromagneten aufgehängter, geschlossener Leiter (Kupferring oder Scheibe) eine bestimmte Bewegung zeigt, sobald das magnetische Feld verstärkt oder abgeschwächt wird.

Herr Boys führt vorerst eine Beobachtung Faraday's an, welche im Wesentlichen Folgendes gibt:

Sind die Kraftlinien des Feldes parallel und schliesst die Ebene der Kupferscheibe mit denselben den Winkel Null oder 90° ein, so entsteht keine Bewegung.

Ist jedoch in demselben Felde dieser Winkel grösser als Null und kleiner als 90°, so tritt beim Absinken der Feldintensität eine Drehung um die Achse der Aufhängung ein, welche den Winkel vergrössert. Ein Ausschlag zeigt das Bestreben der Scheibe an, sich mit den Windungen des Elektromagneten parallel zu stellen.

Jede Erhöhung der Feldintensität hat einen Ausschlag im entgegengesetzten Sinne zur Folge.

Divergiren die Kraftlinien vom Pol her, und ist eine kupferne Kreisscheibe symmetrisch derart in das Feld gesetzt, dass ihre Ebene senkrecht auf der durch ihren Mittelpunkt laufenden Kraftlinie steht, so bewegt sich beim Absinken der Feldintensität die Scheibe fortschreitend gegen den dichteren Theil des Feldes.

Wird die Feldintensität erhöht, so findet die Bewegung in entgegengesetzter Richtung statt.

Herr Boys theilt nun mehrere von ihm über diesen Gegenstand angestellte Versuche mit, von der Ansicht ausgehend, dass die genauere Untersuchung der schon an sich nicht uninteressanten Erscheinung vielleicht zu einer Methode führen könnte, Feldintensitäten oder Widerstände in relativ einfacher Art zu messen.

Die Betrachtung, welche seinen Ausführungen zu Grunde liegt, ist etwa diese.

In einem homogenen Felde von der Intensität H ist an einem dünnen Platindrahte ein Kupferring von der Fläche A, vom Widerstande R und vom Trägheitsmomente M derartig aufgehängt, dass seine Ebene mit der Richtung der Kraftlinien den Winkel β einschliesst.

Wächst die Feldintensität in der Zeit dt um dH, so geht durch den ringförmigen Leiter eine Elektricitätsmenge

$$i\,dt = \frac{A\,dH \sin\beta}{R}.$$

Es kann nun angenommen werden, die Bewegung des Ringes während der zum Anwachsen der Intensität des Feldes von Null auf H nöthigen, praktisch sehr kleinen Zeit, sei so gering, dass die Änderung von β, welche während dieser Periode eintritt, auf den Strom i keinen Einfluss übt, der in Betracht zu ziehen wäre.

In dem Ausdrucke für idt kann also β als constant betrachtet werden.

Die beim Anwachsen des Feldes von Null bis H, d. i. beim Schliessen des Stromkreises des Elektromagneten geleistete Arbeit ist:

$$A \sin\beta \int_0^H H i dt = \frac{M}{2}\left(\frac{d\beta}{dt}\right)^2$$

gleich der lebendigen Kraft, welche dem suspendirten Ringe ertheilt wird. Hieraus erhält man, weil in idt der Winkel β constant:

$$-A \cos\beta \int_0^H H i dt = -\frac{A^2 H^2 \cos\beta \sin\beta}{2R} = M\frac{d\beta}{dt}.$$

Ist D das Torsionsmoment des Aufhängedrahtes, so ergibt sich schliesslich für den Ausschlag

$$\Theta_s = \frac{d\beta}{dt}\sqrt{\frac{M}{D}} = -\frac{A^2H^2\sin 2\beta}{4R\sqrt{MD}}.$$

Sinkt die Feldintensität von H auf Null ab, so sind nur die Integrationsgrenzen zu verwechseln, daher wird für diesen Fall der Ausschlag derselbe, aber nach entgegengesetzter Richtung. Der Werth Θ_a erhält das positive Zeichen.

Herrn Boys' Versuche zeigen, dass die Ausschläge wirklich dem $\sin 2\beta$ angenähert proportional sind. Allerdings kann dies nur aus den beim Absinken des Feldes erhaltenen Ausschlägen geschlossen werden, da bei den durch Erhöhen der Feldintensität erhaltenen die Dämpfung schon so bedeutend ist, dass aus den mitgetheilten Beträgen der unmittelbar sichtbaren Ausschläge ein weiterer Schluss nicht gezogen werden kann.

Sehr interessant ist ein am Schlusse der hier besprochenen Mittheilung angeführter Versuch zur Bestimmung der Intensität eines magnetischen Feldes, auf welchen ich später noch zurückkommen will.

Herr Boys betrachtet selbst seine Versuche als noch nicht abgeschlossen, doch konnte ich nicht in Erfahrung bringen, ob seit dem Erscheinen seiner Mittheilung von ihm oder von anderen etwas über den Gegenstand veröffentlicht wurde.

Über Anregung des Herrn Hofrath J. Stefan, von welchem auch die im Folgenden angeführte Bestimmung des Werthes $\int_0^\infty ii'dt$ aus den Inductionsgleichungen zweier Stromkreise herrührt, habe ich im Wiener physikalischen Institute einen Versuch ausgeführt, welcher mit dem vorher erwähnten in gewissem Sinne zusammenhängt.

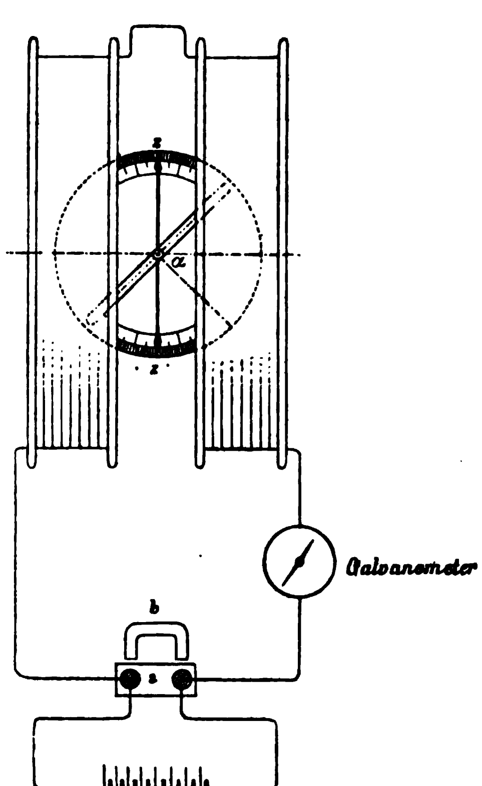
Wenn derselbe auch nicht unmittelbar ein praktisches Resultat lieferte, so könnte er doch geeignet sein, über die Brauchbarkeit einer auf die besprochene Erscheinung gestützten Methode, sowie über die Erscheinung selbst einige Aufklärung zu geben.

Da die Gegenwart des Eisens die Bestimmung der zur exacten Durchführung nöthigen Werthe des Potentials, sowie der Selbstinductions-Coëfficienten sehr erschwert, so wurde kein Eisen angewendet und das magnetische Feld mittelst zweier vom Strome durchflossener Kupferdrahtrollen von bekannten Dimensionen erzeugt.

Mitten zwischen beiden Rollen und in der Achse derselben wurde eine kleine Kupferdrahtspule, oder besser ein flacher Ring, bifilar aufgehängt.

Der Draht des Ringes hatte 1 Mm. im Durchmesser und war derartig gewickelt, dass seine sechs Windungen in eine Ebene zu liegen kamen. Die Drahtenden wurden vorsichtig verlöthet, nachdem vorher der Widerstand des Ringes genau bestimmt worden war.

Die Figur zeigt schematisch die Anordnung des Versuches.



Es ist wesentlich, dass die Unterbrechung des Stromes nicht durch einen gewöhnlichen Commutator, sondern durch einen sehr dicken Kupferbügel *b* geschieht, welcher, sobald er in die Quecksilbernäpfe eingesetzt wird, bei *s* einen kurzen Schluss herstellt. — Der Theilstrom, welcher bei eingesetztem Bügel noch durch die Drahtrollen ging, war verschwindend klein, und am Galvanometer gar nicht nachweisbar.

Mit dem Ringe waren verbunden:

Ein Spiegel zur Ablesung mit Fernrohr und Scala, ferner ein Glasfaden *zz*, der auf einer

Gradtheilung spielend die Bestimmung des Winkels α gestattete, welchen die Normale auf die Ebene des Ringes mit der Rollenachse einschloss.

Wird nun der eingesetzte Bügel rasch entfernt, so ist der Stromkreis durch die Rollen geschlossen und es wächst in den Windungen derselben die Stromintensität von Null auf J an.

Hiezu ist die Zeit T nöthig.

Die Intensität des Stromes, welcher zu irgend einer zwischen Null und T liegenden Zeit t durch die Rollen läuft, heisse i.

Das Ansteigen von i erzeugt nun in dem frei hängenden Drahtringe zur Zeit t einen Strom i'.

Ist das Potenzial beider Rollen auf den suspendirten Ring $V_{(\alpha)}$, so ist die in der Zeit T geleistete Arbeit

$$W = \int_0^T V_{(\alpha)}\, i\, i'\, d\, t.$$

Der Winkel α und hiemit $V_{(\alpha)}$ erfahren während der sehr kurzen Zeit T nur eine verschwindend kleine Änderung. — Man kann somit $V_{(\alpha)}$ während dieser Zeit als constant betrachten und setzen:

$$W = V_{(\alpha)} \int_0^T ii'dt = \frac{M}{2}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^2 = L$$

der lebendigen Kraft, wenn M das Trägheitsmoment des Ringes bedeutet.

Der Satz von Lagrange:

$$\frac{\partial W}{\partial \alpha} = \frac{\partial L}{\partial\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)} + \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial L}{\partial \alpha}\right)$$

auf vorliegende Formel angewendet, gibt:

$$\frac{\partial V_{(\alpha)}}{\partial \alpha} \int_0^T i\, i'dt = M\frac{d\alpha}{dt}.$$

Ist V der Werth von $V_{(\alpha)}$ für den Fall, dass $\alpha = 0$, so wird mit genügender Annäherung:

$$V_{(\alpha)} = V\cos\alpha$$

und

$$-V \sin\alpha \int_0^T i i' dt = M \frac{d\alpha}{dt}.$$

$\frac{d\alpha}{dt}$ ist die dem suspendirten Ringe in der Gleichgewichtslage ertheilte Winkelgeschwindigkeit. Zwischen dem Werthe dieser letzteren und jenem des ersten Ausschlages Θ besteht die Beziehung

$$\Theta = \frac{\tau}{2\pi} \cdot \frac{d\alpha}{dt},$$

wobei τ die Schwingungsdauer des Ringes bedeutet.

Der Ausschlag, welchen das Schliessen des Stromkreises durch die Rollen zur Folge hat, erhält also den Werth:

$$\Theta_s = -\frac{\tau V \sin\alpha}{2\pi M} \int_0^T i i' dt.$$

Für das Unterbrechen gilt naturgemäss genau dieselbe Formel, nur ergibt sich, wie die weitere Rechnung lehren wird, hier ein anderer Werth für $\int_0^T i i' dt$.

Es handelt sich nun um die Bestimmung von $\int_0^T i i' dt$.

Ist e die elektromotorische Kraft, welche beim Ausziehen des Bügels in den Kreis der Rollen eingeschaltet wird,

U der Selbstinductionscoëfficient der beiden Rollen,

U' der Selbstinductionscoëfficient des suspendirten Ringes,

w der Widerstand des Stromkreises der Rollen,

w' der Widerstand des Ringes,

so findet für das Schliessen des Stromes durch die Rollen statt:

$$\text{I.} \quad e = wi + U \frac{di}{dt} + V_{(\alpha)} \frac{di'}{dt}$$

$$\text{II.} \quad 0 = w'i' + U' \frac{di'}{dt} + V_{(\alpha)} \frac{di}{dt},$$

die allgemeinen Gleichungen für zwei feststehende Stromkreise, deren gegenseitiges Potenziale $V_{(\alpha)}$ ist.

Die Grösse $\int_0^{\infty} ii'\,dt$ bestimmt, sich aus denselben in sehr einfacher Weise. Auch ist es erlaubt, für den vorliegenden Fall

$$\int^{\infty} i'\,dt = \int^{T} i\,i'\,dt$$

zu setzen. T bedeutet dann jene sehr kleine Zeit, von welcher ab, praktisch genommen, i' nicht mehr von Null, und i nicht mehr von J — seinem Endwerthe — verschieden ist.

Wird Gleichung I mit $\frac{i'\,dt}{U}$, Gleichung II mit $\frac{i\,dt}{U'}$ multiplicirt, hierauf I und II addirt und die resultirende Gleichung zwischen den Grenzen Null und T integrirt, so folgt:

$$\text{III.}\quad \frac{e}{U}\int_0^T i'\,dt = \left(\frac{w}{U} + \frac{w'}{U'}\right)\int_0^T i\,i'\,dt + \left(\frac{V_{(\alpha)}}{U'}\,\frac{i^2}{2}\right)_0^J.$$

Hiebei ist zu berücksichtigen, dass für $t = 0$ stattfindet:

$$i = 0 \text{ und } i' = 0,$$

für $t = T$ aber

$$i = J \text{ und } i' = 0,$$

wodurch auch die in III bereits weggelassenen Glieder:

$$\left(i\,i'\right)_{ii'=0}^{Ji'=0} \text{ und } \left(\frac{V_{(\alpha)}}{U}\cdot\frac{i'^2}{2}\right)_{i'=0}^{i'=0},$$

wie schon deren Form zeigt, Null werden.

Beachtet man, dass

$$e = Jw \text{ und } \int_0^T i'\,dt = -\frac{JV_{(\alpha)}}{w'}$$

ist, so ergibt sich durch Einsetzen dieser Werthe und eine einfache Transformation für das Ansteigen der Stromintensität in den Rollen von Null auf J

$$\int_0^T i\,i'\,dt = -\frac{V_{(\alpha)}J^2}{2w'}\,\frac{1+2\frac{wU'}{w'U}}{1+\frac{wU'}{w'U}}.$$

Wird der Kupferbügel eingesetzt, so sinkt in den Rollen die Stromintensität von J auf Null.

Da hier die elektromotorische Kraft e aus dem Kreise der Rollen geschaltet wird, so ist für diesen Fall in Gleichung I zu setzen

$$e = 0.$$

Für die Zeit $t = 0$ ist jetzt

$$i = J \text{ und } i' = 0,$$

für die Zeit $t = T$,

$$i = 0 \text{ und } i' = 0,$$

woraus sich schliesslich ergibt

$$\int_0^T ii'dt = + \frac{V_{(\alpha)} J^2}{2w'} \frac{1}{1 + \frac{wU'}{w'U}}.$$

Die Ausschläge Θ sind also, weil $V_\alpha = V\cos\alpha$:

Für das Schliessen — Ansteigen des Stromes —

$$\Theta_s = + \frac{V^2 J^2 \tau \sin 2\alpha}{8\pi M w'} \frac{1 + 2\frac{wU'}{w'U}}{1 + \frac{wU'}{w'U}}.$$

Für das Ausschalten — Absinken des Stromes —

$$\Theta_a = - \frac{V^2 J^2 \tau \sin 2\alpha}{8\pi M w'} \frac{1}{1 + \frac{wU'}{w'U}}.$$

Herrn Boys' Formel

$$\Theta = \mp \frac{A^2 H^2 \sin 2\beta}{4R\sqrt{MD}}.$$

oder wenn man die hier gewählten Bezeichnungen und die Schwingungsdauer einführt und beachtet, dass $AH = VJ$ ist,

$$\Theta = \pm \frac{V^2 J^2 \tau \sin 2\alpha}{8\pi M w'},$$

stimmt mit den eben gefundenen Ausdrücken sogleich völlig überein, wenn man setzt:

$$\frac{wU'}{w'U} = 0.$$

Dieser Werth $\frac{wU'}{w'U}$ ist seiner Natur nach wesentlich positiv, daher weil

$$\Theta_s = \Theta_a(1+2\frac{wU'}{w'U})$$

stets

$$\Theta_s > \Theta_a.$$

Bei Ausführung des Versuches hatte ich mir die Aufgabe gestellt, die Genauigkeit, deren die Bestimmung der Grössen w' (Widerstand des Ringes), J (Stromstärke), V (Potential der Rollen auf den Ring) mittelst des beschriebenen Apparates fähig ist, innerhalb enger Grenzen, hier aber möglichst exact festzustellen.

Die Resultate dieses unter gütiger Mitwirkung des Herrn k. k. Linienschiffsfähnrichs Victor Ammer ausgeführten Versuches geben die Tabellen I und II. (Seite 473.)

Die Ungenauigkeiten in der Ablesung bei Bestimmung des Winkels α bilden eine Fehlerquelle, wesshalb die Werthe für α stets in der Nähe eines Maximums, also nahe 45° gewählt wurden.

Sowohl der Innenraum der Rollen, als auch die Aufhängung (Coconfaden, bifilar) waren durch ein Gehäuse gegen Luftzug und rasche Temperaturänderung geschützt. Um die durch die Temperatur bedingte Widerstandsänderung des Ringes in Rechnung ziehen zu können, wurde in das Gehäuse ein Thermometer eingesenkt.

Zur Strommessung diente ein Spiegelgalvanometer mit einem einzigen Stromkreise (Kupferdrahtring).

Die Dimensionen und Constanten des Apparates waren in (cgs) Einheiten:

Für jede der beiden, einander gleichen Rollen:

Radius, innen	10.375
Radius, aussen	11.985
Breite des Wicklungsraumes	1.900
Zahl der Windungen einer Rolle	239
Abstand der Mittellinien der Wicklungsräume beider Rollen von einander	3.51

Für den beweglichen, flachen Ring aus sechs in einer Ebene liegenden Windungen:

Radius der Mittellinie der innersten Windung 3.920
der äussersten Windung 4.544
Trägheitsmoment (Ring sammt Spiegel und
Zeiger)........................... $M = 103.47$
Widerstand bei 0°C. .... $w'_0 = 47184000$
$(= 0{\cdot}047184\Omega)$

Aus den Dimensionen gerechnet, ergab sich das Potential der Rollen auf den Ring $V = 76345$ Ctm., der Selbstinductionscoëfficient der beiden Rollen (nach der Formel von J. Stefan, Sitzungsberichte d. k. Akad. d. Wissenschaften zu Wien, II Abth. v. 20. Dec. 1883, Bd. 88 — ohne Correctur gerechnet)

$$U = 54740000 \text{ Ctm},$$

jener des Ringes

$$U' = 6036 \text{ Ctm}.$$

Der Werth für w ergibt sich aus dem Werthe ρ des Widerstandes der Rollen nebst Galvanometer und Leitung bis zum Bügel b und aus einem Werthe λ, welcher dem Widerstande der eingeschalteten Elemente nebst jenem der Zuleitung von diesen bis zum Bügel entspricht.

Hier muss berücksichtigt werden, dass durch das Anbringen des kurzen Schlusses bei s der Widerstand des Stromkreises der Rollen von $\rho+\lambda$ auf ρ sinkt. Es wurde deshalb $w = \rho + \frac{\lambda}{2}$ gesetzt, was wohl zulässig ist, wenn man bedenkt, dass der Werth des Ausdruckes, in dem allein w erscheint, im Mittel

$$\frac{wU'}{w'U} = 0{\cdot}024 \text{ ist.}$$

Für sechs Grove-Elemente wurde für eine mittlere Temperatur von 10° C. gemessen:

$$w = \rho + \frac{\lambda}{2} = 10.68\Omega.$$

Wird der innere Widerstand der Batterie durch Zuschalten von Elementen um ein Ohm vermehrt, also

$$w = \rho + \frac{\lambda}{2} = 11.18,$$

so ändert sich desshalb der Correcturfactor

$$1+\frac{wU'}{w'U}=1.024$$

oder jener

$$\frac{1+2\frac{wU'}{w'U}}{1+\frac{wU'}{w'U}}=1.023$$

doch nur um circa $\frac{1}{1000}$.

Es war daher wohl gestattet, den Mittelwerth

$$w=\rho+\frac{\lambda}{2}=10.68\Omega=10680000000(cs^{-1})$$

für alle Bestimmungen beizubehalten.

Wird der äussere Stromkreis durch einen gewöhnlichen Commutator geöffnet oder geschlossen, so ändert sich z. B. beim Unterbrechen des Stromes der Widerstand w derart, dass derselbe von $\rho+\lambda$ bis zu einem sehr grossen Werthe (praktisch unendlich) in schwer controlirbarer Weise ansteigt.

Der Einfluss des Factors $\frac{wU'}{w'U}$ wird, weil w sehr gross, ganz bedeutend.

Die Bestimmung von $\frac{wU'}{w'U}$ kann auch empirisch ausgeführt werden. Wie erwähnt, ist bei constanter Stromstärke

$$\Theta_s=\Theta_a\left(1+2\frac{wU'}{w'U}\right),$$

daher

$$\frac{wU'}{w'U}=\frac{1}{2}\frac{\Theta_s-\Theta_a}{\Theta_a}.$$

Hat man constante Elemente — und ohne solche ist der Versuch nicht ausführbar —, so verfährt man am besten in der Weise, dass man erst den Ring bei der Stromstärke J in den Rollen zur Ruhe kommen lässt, hierauf möglichst rasch den Bügel einsetzt, und sogleich wieder auszieht.

Der Ausschlag, welcher sich zeigt, ist $\Theta_s-\Theta_a$.

Ist der Ring neuerdings zur Ruhe gekommen, so wird der Bügel wieder eingesetzt, und der Ausschlag Θ_a beobachtet.

Auf diese Weise bestimmt, ergab sich im Mittel der Werth $\frac{wU'}{w'U} = 0{\cdot}025$ (gegen 0·024 gerechnet).

Beim Öffnen und Schliessen mit einem Commutator aber wurde für $\frac{wU'}{w'U}$ gefunden:

0·208
0·184
0·187
0·174,

also etwa das Siebenfache wie beim Gebrauche des Kupferbügels.

Der Umstand, dass rasch auf einander folgendes Öffnen und Schliessen stets einen kleinen Ausschlag nach bestimmter Richtung hervorruft, gibt ein Mittel den schwingenden Ring verhältnissmässig rasch zu beruhigen.

In den folgenden Tabellen bedeuten:

J die Intensität des Stromes in den Windungen der Rollen in $(c^{1/2} g^{1/2} s^{-1})$.

t die Temperatur in Graden Celsius. [1]

n den an der Scala beobachteten Ausschlag in cm. [2]

Θ den beobachteten Ausschlag im Bogenmaasse (aus n bestimmt).

Θ_1 den gerechneten Ausschlag im Bogenmaasse (aus J und den Constanten des Apparates bestimmt).

$\Delta = \frac{\Theta - \Theta_1}{\Theta_1}$ die Abweichung des beobachteten Werthes vom gerechneten Θ_1 in Theilen dieses gerechneten Werthes.

---

[1] Der Temperaturscoëfficient zur Correctur des Werthes w' wurde mit 0·004 angenommen.

[2] Die Fernrohrdistanz war nicht immer genau dieselbe, doch stets bei 200 Ctm. Die Correctur wegen der übrigens nicht bedeutenden Dämpfung ist in den Werthen für n bereits berücksichtigt. Die Beobachtung umfasste stets sechs Schwingungen, aus welchen dann Dämpfung, Gleichgewichtslage und der Werth n bestimmt wurden.

Tabelle I.

Die Stromintensität stieg von Null auf J an.

J	t	Winkel α in Graden	n	Θ beobachtet	Θ_1 gerechnet	$\Delta = \frac{\Theta - \Theta_1}{\Theta_1}$
0·0658	13·7	90+44·0	3·00	0·007177	0·007154	+0·0032
0·0678	14·5	90+44·0	3·13	0·007488	0·007370	+0·0160
0·0679	4·6	42·5	2·955	0·007716	0·007600	+0·0153
0·0680	13·7	90+44·0	3·13	0·007488	0·007434	+0·0073
0·0692	4·6	42·5	2·95	0·007702	0·007893	—0·0242
0·0810	9·1	90+42·5	4·11	0·01063	0·01061	+0·0019
0·0904	8·8	42·5	5·125	0·013375	0·01325	+0·0094
0·1078	8·5	42·5	7·29	0·01921	0·01884	+0.0196
0·1106	9·1	90+42·5	7·71	0·01994	0·01981	+0·0065
0·1143	9·1	90+42·5	8·085	0·02091	0·021125	—0·0101
0·1165	6·3	42·5	8·305	0·02167	0·02222	--0·0248
0·1185	7·3	42·5	8·645	0·02259	0·02289	—0·0131

Tabelle II.

Die Stromintensität sank von J auf Null ab.

J	t	Winkel α in Graden	n	Θ beobachtet	Θ_1 gerechnet	$\Delta = \frac{\Theta - \Theta_1}{\Theta_1}$
0·0658	13·7	90+44·0	2·925	0·006997	0·006835	+0·0237
0·0661	14·5	90+44·0	2·87	0·006866	0·006670	+0·0294
0·0662	13·7	90+44·0	2·825	0·006758	0·006737	+0·0031
0·0695	4·6	42·5	2·96	0·007729	0·007650	+0·0103
0·0704	4·6	42·5	2·975	0·007768	0·007667	+0·0131
0·0857	9·1	90+42·5	4·43	0·011455	0·011445	+0·0009
0·0955	8·8	42·5	5·29	0·01381	0·01422	—0·0288
0·1095	8·5	42·5	7·12	0·01858	0·01869	—0·0058
{0·1146	9·1	90+42·5	7·85	0·02029	0·02043	—0·0069
{0·1146	9·1	90+42·5	7·80	0·02016	0·02043	—0·0132
{0·1146	9·1	90+42·5	7·86	0·02032	0·02043	—0·0054
0·1167	7·3	42·5	8·14	0·02124	0·02123	—0·0043
0·1276	5·3	42·5	9·68	0·02525	0·02572	—0·0183
0·1280	5·3	42·5	10·04	0·02621	0·02589	+0·0124

Die Schwingungsdauer des Ringes wurde mehrmals für kleine Gruppen von Beobachtungen bestimmt, sie betrug im Mittel 26·70 Secunden.

Zur Bestimmung von J wurde die Horizontalcomponente des Erdmagnetismus viermal ermittelt. Hiebei zeigte sich, dass nach jeder Neubestimmung die Werthe von Δ entweder vorwiegend positiv oder fast durchgehends negativ sich ergaben. Demnach scheint es, dass die gefundenen Abweichungen zum grossen Theile den Fehlern in der Strommessung zuzuschreiben sein dürften.

In den Tabellen sind nur die Abweichungen der gerechneten von den beobachteten Werthen der Ausschläge $\Delta = \frac{\Theta - \Theta_1}{\Theta_1}$ gegeben.

Die entsprechenden Abweichungen für eventuelle Bestimmungen von w', J oder V aus den beobachteten Ausschlägen lassen sich aus den Werthen Δ leicht gewinnen.

w'_1 sei ein aus dem beobachteten Ausschlage Θ gerechneter Werth also

$$\Theta = \frac{C}{w'_1}.$$

Nun ist der aus dem gemessenen Werthe w' berechnete Ausschlag

$$\Theta_1 = \frac{C}{w'},$$

daher

$$\frac{\Theta - \Theta_1}{\Theta_1} = \frac{w' - w'_1}{w'_1} = \Delta$$

d. h.: die relative Abweichung der gerechneten und beobachteten Werthe von w' ist dieselbe, wie jene von Θ.

Ebenso ist, wenn J den gemessenen, J_1 den aus dem Ausschlage Θ gerechneten Werth der Stromstärke bedeutet

$$\Theta = C' J_1^2$$
$$\Theta_1 = C' J^2$$

$$\Delta = \frac{\Theta - \Theta_2}{\Theta_2} = \frac{J_1^2 - J^2}{J^2} = \frac{J_1 - J}{J} \frac{J_1 + J}{J}$$

und da $\frac{J_1 + J}{J}$ nahezu gleich 2 gesetzt werden kann

$$\frac{J_1 - J}{J} = \frac{\Delta}{2}.$$

In gleicher Weise wird

$$\frac{V_1 - V}{V} = \frac{\Delta}{2}.$$

Für die Beobachtungen beim Ansteigen des Stromes in den Rollen ergibt sich aus der Tabelle I (12 Werthe) im Mittel:

$$\Delta = \frac{\Theta - \Theta_1}{\Theta_1} = \frac{w' - w'_1}{w'_1} = 0{\cdot}00058$$

$$\frac{\Delta}{2} = \frac{J_1 - J}{J} = \frac{V_1 - V}{V} = 0{\cdot}00029.$$

Für die Beobachtungen beim Absinken des Stromes in den Rollen aus den 14 Werthen der Tabelle II:

$$\Delta = 0{\cdot}00073$$

$$\frac{\Delta}{2} = 0{\cdot}000365.$$

Nach Allem dürfte das Verfahren immerhin in gewissen Fällen von Nutzen sein, und hat sich die Richtigkeit der angegebenen Formeln innerhalb der Versuchsgrenzen bestätigt.

Die Ungenauigkeiten der Methode sind so gering, dass sie ebensowohl von Fehlern in der Bestimmung der Dimensionen und in der Messung der Stromstärke herrühren können.

Erwähnt muss noch werden, dass die Berechnung der Selbstinductionscoëfficienten U und U' nicht nöthig ist, da ja der Werth $\frac{wU'}{w'U}$ leicht experimentell bestimmt werden kann.

Hinsichtlich der Verwendung von Elektromagneten zur Herstellung des magnetischen Feldes, sowie über den Einfluss des Eisens überhaupt, hier noch eine Bemerkung.

In dem bereits erwähnten Parallelversuche M. Boys zur Bestimmung der Feldintensität H eines Elektromagneten erscheinen die nach der von ihm angegebenen Methode bei absinkender Feldintensität bestimmten Werthe von H durchgehends um etwa ein Drittel grösser, als die unter gleichen Verhältnissen nach einer der üblichen Methoden gefundenen.

Nach der vorstehenden Betrachtung scheint das Gegentheil wahrscheinlicher, da der Werth $\frac{wU'}{w'U}$ auch bei Anwendung eines Elektromagneten seiner Natur nach nicht negativ werden kann.

Da Herr Boys seine Angaben selbst nur als das Resultat eines flüchtigen Vorversuches bezeichnete, so kann die Frage, ob weitere Versuche nicht bessere Übereinstimmung liefern würden, wohl als eine offene angesehen werden.

Untersuchungen über Papaverin.

IV. Abhandlung.

Von Dr. **Guido Goldschmiedt.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

Zur Kenntniss des Papaveraldins.

Die Darstellung dieser neuen nach der Formel $C_{20}H_{19}NO_5$ zusammengesetzten Base, welche durch gemässigte Oxydation bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen aus dem Papaverin entsteht, wurde in der vorhergehenden Abhandlung[1] ausführlich beschrieben. Auch wurden deren Eigenschaften, sowie diejenigen des Chlorhydrates, des sauren Sulfates, des Platinchloriddoppelsalzes und der Phenylhydrazinverbindung eingehend daselbst besprochen.

Dem Papaveraldin muss nach allen bisher über dasselbe bekannten Thatsachen, die Constitution zukommen, welche durch nachstehende rationelle Formel veranschaulicht wird, in welcher

COH— —OCH_3 —OCH_3 $(OCH_3)_2$ N

Papaveraldin
$C_{20}H_{19}NO_5$

CH_3— —OCH_3 —OCH_3 $(OCH_3)_2$ N

Papaverin
$C_{20}H_{21}NO_4$

ebenso wie in jener des Papaverins selbst, die Stellung der im Benzolkerne des Chinolins befindlichen Methoxyle noch unbekannt

[1] Monatshefte für Chemie VI, pag. 954.

ist. Die nahe Beziehung des Papaveraldins zum Papaverin ist in die Augen fallend.

Im Vorliegenden sollen nun zur näheren Charakterisirung dieser interessanten Base noch einige neue Verbindungen derselben, die seither dargestellt und studiert worden sind, beschrieben werden. Beiläufig sei bemerkt, dass die früher ausgesprochene Vermuthung, es werde sich durch entsprechende Variation der Versuchsbedingungen eine Steigerung der Ausbeute an Papaveraldin erreichen lassen, schon bei dem ersten Versuche ihre Bestätigung gefunden hat. Bei der in der III. Abhandlung beschriebenen Darstellungsweise wurden etwas über 50% des angewandten Papaverins an neuer Base gewonnen. Nach der im Folgenden mitgetheilten Methode erhielt ich ein noch besseres Resultat, welches aber wohl auch nicht als das erreichbare Optimum anzusehen sein dürfte.

35 Grm. Papaverin in zur Lösung genügender Menge Schwefelsäure wurden auf 2 Liter verdünnt und mit 15 Grm. Kaliumpermanganat in $1^1/_2$ percentiger Lösung in der Kälte oxydirt, dann noch 35 Grm. einer 2 percentigen Chamäleonlösung successive zugesetzt. Bei Anwendung dieser Verhältnisse wird die Grenze, bei welcher in der Kälte Entfärbung nicht mehr eintritt, nicht erreicht, es scheint aber für den Erfolg günstiger zu sein, wenn mit dem Zusatze des Oxydationsmittels nicht weiter gegangen wird. Es wird nun von dem ausgeschiedenen Braunstein filtrirt (Filtrat = *A*), mit kaltem Wasser gewaschen, der Manganniederschlag in Wasser suspendirt und nach einem Verfahren, von welchem mein Freund, Professor Weidel, mir mittheilte, dass er es zur Gewinnung unlöslicher Oxydationsproducte aus dem Braunsteinniederschlage wiederholt mit gutem Erfolge angewandt hat, schweflige Säure bis zur Auflösung des Manganniederschlages eingeleitet. Es bleibt ein hellgelber Niederschlag, nahezu reines Papaveraldin im Trockengewichte von $18^1/_2$ Grm. zurück (Filtrat hievon = *B*). Dieses im Wesentlichen schwefelsaures Mangan enthaltende Filtrat scheidet beim Eindampfen eine braune Schmiere ab, die durch Filtration entfernt wird. Löst man sie in kaltem Alkohol, so bleibt eine nahezu weisse, in feinen Nädelchen krystallisirende Substanz ungelöst, die bei 230° ohne Zersetzung schmilzt. Sie ist in kohlensaurem Natrium unlöslich,

löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe; beim Erwärmen wird die Flüssigkeit schön roth.[1] Diese Substanz, von der nicht ganz 0·2 Grm. erhalten worden sind, ist früher nicht beobachtet worden, sie konnte der geringen Menge wegen nicht weiter untersucht werden. Die Unlöslichkeit in kohlensaurem Alkali und der Umstand, dass sie mit Salzsäure ein in feinen gelben Nadeln krystallisirendes Salz gibt, beweist, dass sie eine Base ist. Das alkoholische Filtrat von dieser Base wird eingedunstet, der Rückstand mit sehr verdünntem kohlensaurem Natrium gekocht, und dann mit Weingeist in der Kälte behandelt; die braune Schmiere löst sich darin auf, und dem manganhältigen Niederschlage lässt sich durch warmen Alkohol eine beim Erkalten auskrystallisirende Substanz entziehen, die sich als unoxydirt gebliebenes Papaverin erwies. Das eingedampfte und von der zuletzt besprochenen Schmiere befreite Filtrat (*B*) vom Papaveraldin wird nun zur Abscheidung des Mangans mit kohlensaurem Natrium versetzt, das Mangancarbonat entfernt, die Flüssigkeit zur Trockene gebracht, und der Rückstand mehrmals mit kochendem Alkohol extrahirt. Nach dem Abdestilliren desselben bleibt ein brauner krystallinischer Rückstand, der in wenig Wasser gelöst wurde. Salzsäure fällt aus dieser Lösung eine in gelblichen Nadeln krystallisirende, bei 205° unter Aufbrausen schmelzende Säure — Dimethoxylcinchoninsäure.

Das saure Filtrat (*A*) vom Braunstein enthält Veratrumsäure, sehr geringe Mengen Hemipinsäure, neben etwas brauner Schmiere, welche durch Schütteln mit Äther entzogen wurden. Die wässerige Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Kalium übersättigt und zur Vertreibung des gelösten Äthers erwärmt. Es erfolgt eine geringe Ausscheidung von Papaverin. Das Filtrat hievon, zur Krystallisation eingedampft, von ausgeschiedenem schwefelsaurem Kalium getrennt, zur Trockene gebracht, gab an kochenden Alkohol oxalsaures Kalium ab.

Nach dem hier beschriebenen Verfahren werden also nahezu 53 Percent des angewandten Alkaloids an Papaveraldin erhalten, überdies aber eine nicht unbeträchtliche Menge unoxydirten Papaverins zurückgewonnen.

---

[1] Diese nicht sehr intensive Farbenreaction rührt möglicherweise von geringen Mengen der Substanz beigemengten Papaveraldin her.

Papaveraldinnitrat. Die Base muss zur Darstellung dieses Salzes in sehr verdünnter, aber überschüssiger Salpetersäure aufgelöst werden; es krystallisirt dann beim Erkalten der Lösung in Gestalt sehr feiner, langer, citronengelber Nadeln aus. Es entstehen hiebei nur Spuren leicht löslicher Nebenproducte, wahrscheinlich Nitroverbindungen, die bei Anwendung concentrirterer Salpetersäure in bedeutenderem Masse gebildet werden. Durch kochendes Wasser wird das Papaveraldinnitrat leicht und vollständig zersetzt.

Zur Analyse wurde die bei 100° getrocknete Substanz mit Wasser gekocht und das ausgeschiedene Papaveraldin auf gewogenem Filter gesammelt.

0·2920 Grm. Substanz gaben 0·2459 Grm. Papaveraldin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5 . HNO_3$
Papaveraldin	84·21	84.85

Die Wasserbestimmung zeigte, dass das Nitrat mit 2 Molekülen Krystallwasser anschiesst.

0·3197 Grm. Substanz verloren bei 100° 0·0277 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5 . HNO_3 + 2H_2O$
H_2O	8·66	7·96

Papaveraldinpikrinsäure. Hellgelbe, feine, mikroskopische, zu kugelförmigen sehr voluminösen Aggregaten vereinigte Nadeln, die sich beim Zusammengiessen heisser alkoholischer Lösungen äquivalenter Mengen der Bestandtheile nach dem Erkalten ausscheiden. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 208—209°.

Bei der Analyse gaben 0·4268 Grm. Substanz 0·2571 Grm. Papaveraldin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5 . C_6H_3(NO_2)_3O$
Papaveraldin	60·23	60·65

Papaveraldoxym. Papaveraldin wird mit etwa 5—6 Molekülen Hydroxylaminchlorhydrat und einer dem Letzteren äquivalenten Menge kohlensaurem Natrium mehrere Stunden am aufsteigenden Kühler mit absolutem Alkohol gekocht, es wird vom ausgeschiedenen Chlornatrium filtrirt und erkalten, beziehungsweise eindunsten gelassen; es krystallisirt dann das Oxym des Papaveraldins in schönen, weissen, flachen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 245° gelegen ist. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, nicht allzu schwer löslich in kochendem Alkohol. Die Analyse ergab die von der Formel des Oxyms geforderte percentische Zusammensetzung:

0·1989 Grm. Substanz bei 100° getrocknet, gaben 0·4743 Grm. Kohlensäure und 0·0968 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_5$
C	65·44	65·22
H	5·41	5·43

Das Entstehen dieser Verbindung ist eine weitere Stütze für die in dem Papaveraldin angenommene Aldehydgruppe.

Papaveraldinmethyljodid. 3 Grm. Papaveraldin wurden sechs Stunden lang mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Jodmethyl im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt. Die Reactionsmasse wurde dann in Wasser gelöst, von einer geringen Menge darin kaum löslichen, röthlichen Krystallnadeln, deren Schmelzpunkt über 210° lag, durch Filtration befreit. Der noch warmen wässerigen Lösung wurde etwas Alkohol zugesetzt und dann wurde über Schwefelsäure verdunsten gelassen. Es schiessen gelbe Prismen an, die bei 126° weich werden, bei 135° unter Aufbrausen schmelzen. Die Substanz ist wasserhältig; wenn man sie im Vacuum über Schwefelsäure auf constantes Gewicht bringt, so enthält sie noch 2 Moleküle Krystallwasser.

0·4239 Grm. Substanz im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·1880 Grm. Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5CH_3J+2H_2O$
J....	23·97	23·80

Es ist nicht möglich, die Substanz unzersetzt wasserfrei zu erhalten; mehrere Versuche ergaben nämlich nach dem Trocknen bei 100° statt eines höheren einen niederen, als den obigen Jodgehalt, so dass mit dem Wasser unter diesen Verhältnissen jedenfalls auch Jodmethyl oder Jodwasserstoff entweicht. Dem entsprechend war der Gewichtsverlust bei 100° immer ein beträchtlich grösserer, als dem Wassergehalt der Substanz entspricht. Im Vacuum über Schwefelsäure verliert die Substanz nicht ganz ein Molekül Wasser, sie verwittert nämlich schon beim Stehen an der Luft.

I. 0·4276 Grm. Substanz gaben nach mehrstündigem Stehen an der Luft im Vacuum über Schwefelsäure 0·0810 Grm. Wasser ab.

II. 0·4841 Grm. unter gleichen Umständen 0·0130 Grm. Wasser.

III. 0·4356 Grm. unter gleichen Umständen 0·0117 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $1H_2O$ in $C_{20}H_{19}NO_5CH_3J+3H_2O$
	I	II	III	
H_2O....	1·89	2·69	2·69	3·28

Herr Heinrich Baron von Foullon hatte die Güte, die krystallographische Untersuchung dieser Substanz auszuführen, und theilt mir hierüber Nachstehendes mit:

„Diese Substanz bildet sechsseitige Säulen mit basischer Begrenzung. In der Prismenzone walten häufig zwei gegenüberliegende Flächen vor, parallel denen auf der Basis eine Streifung wahrzunehmen ist. Es dürfte diese Ebene der Symmetrieebene entsprechen. Die beiden Flächen wären dann als Querendflächen aufzufassen, die vier übrigen als Prismen.

Der Winkel zwischen Querendfläche und Prisma schwankt zwischen 51° und 53°, der Prismenwinkel zwischen 74° und 76°. Jener von den Prismen zur basischen Endfläche zwischen 83° und 84°. An einem Krystall wurde ein Querdoma beobachtet, dessen Winkel zur basischen Endfläche ungefähr 34° misst.

Parallel der basischen Endfläche sind die Krystalle vollkommen spaltbar. Einzelne spalten auch parallel der oben angeführten Streifung; es scheint diese Absonderung auf einen schaligen Aufbau oder parallele Verwachsung zurückzuführen zu sein."

Papaveraldinbromäthyl. Äthylbromid verbindet sich bei Wasserbadtemperatur selbst bei 70stündiger Einwirkung im geschlossenen Rohre, nicht oder nur spurenweise mit Papaveraldin. Der Röhreninhalt gibt an Wasser nur Spuren ab und ist auch in Alkohol nur sehr schwer löslich; der Schmelzpunkt der Substanz ist auch der des Papaveraldins. Erhitzt man aber nur sechs Stunden auf 145°, so löst sich das Reactionsproduct vollkommen in heissem Wasser auf; beim Erkalten scheiden sich zuerst flockige Nadeln in geringer Menge aus, deren Schmelzpunkt über 270° liegt, die sich aber schon bei 250° dunkel färben. Beim Stehen des Filtrates dieser Nadeln über Schwefelsäure, krystallisirt das Papaveraldinbromäthyl in schönen Prismen aus.

0·4842 Grm. der im Vacuo über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0·1947 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5.C_2H_5Br$
Br	17·11	17·32

Die Substanz krystallisirt mit 3 Molekülen Wasser, die im Vacuum über Schwefelsäure vollständig abgegeben werden.

0·5393 Grm. Substanz verloren 0·0551 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5.C_2H_5Br+3H_2O$
H_2O	10·22	10·46

Herr v. Foullon hat über das Papaveraldinbromäthyl nachstehende krystallographische Beobachtungen gemacht:

„Die Krystalle sind durch ihren ausgezeichneten sanduhrförmigen Bau merkwürdig. Sie stellen sechsseitige (häufig nur fünf Flächen vorhanden), kurze Säulen mit basischer Begrenzung dar. Sämmtliche Flächen sind gewölbt, schalig und riefig, so dass die Messungen sehr stark differirende Werthe ergeben. In der Prismenzone bewegen sie sich ungefähr zwischen 58 bis 65°. Messungen zur terminalen Begrenzung sind unmöglich, da die Basis kuppelförmig gewölbt ist. Die beiden Kegel, welche die Endflächen zur Basis haben, berühren sich nicht immer mit ihren Spitzen im Innern des Krystalles, sie sind braun, während der übrige Theil der Individuen licht, schwefelgelb ist.

Zwei der Flächen in der Prismenzone sind in der Regel breiter, als die übrigen; parallel diesen herrscht vollkommene Spaltbarkeit. Nach dem optischen Verhalten scheint diese Ebene die oder eine Symmetrieebene zu sein.“

Papaverinbenzylchlorid. Es ist mir nicht gelungen ein Additionsproduct von Papaveraldin mit Benzylchlorid in brauchbarer Form darzustellen. Bei 100° findet die Vereinigung nicht statt und bei höherer Temperatur werden nur harzige, dunkelgefärbte Producte gebildet.

Einwirkung von Kalihydrat auf Papaveraldin.

Die Leichtigkeit einerseits, mit welcher die Einwirkung oxydirender Mittel die Spaltung des Papaverins in einen aromatischen und einen Chinolinkern bewirkt, die Schwierigkeit andererseits, mit welcher die jener der Opiansäure und der Papaverinsäure correspondirende Aldehydgruppe des Papaveraldins oxydirt wird, liessen es von vorneherein als eine höchst schwierige Aufgabe erscheinen, die dem Papaveraldin entsprechende Monocarbonsäure, $C_{20}H_{19}NO_6$ aus diesem darzustellen. Mehrere in dieser Richtung angestellte Versuche mit verschiedenen Oxydationsmitteln und unter Einhaltung verschiedener Bedingungen führten bis jetzt nicht zum angestrebten Ziele. Selbst bei Anwendung der mildesten Mittel und Eiskühlung erfolgte immer Spaltung des Moleküls und Bildung von Producten, welche bereits

in früheren Abhandlungen als Oxydationsproducte des Papaverins selbst beschrieben worden sind.

Es wurde nun versucht, ob durch vorsichtige Einwirkung von Kalihydrat auf Papaveraldin es nicht möglich wäre, diese Lücke in der Reihe von Oxydationsproducten des Papaverins auszufüllen und die gesuchte Säure nach der Cannizarro'schen Reaction, neben dem dazu gehörigen Alkohol zu erhalten. Die Einwirkung des Ätzkalis musste schon desshalb eine äusserst mässige sein, wenn das Ziel erreicht werden sollte, weil ja sonst die Methoxylgruppen des Papaveraldins verseift werden mussten; der Umstand andererseits, dass selbst bei der energischen Einwirkung von Kalihydrat auf Papaverin ein methoxylirtes Spaltungsproduct — Dimethylhomobrenzcatechin — erhalten worden war, liessen die Hoffnung gerechtfertigt erscheinen, dass die Reaction auch in diesem Falle im erwarteten Sinne verlaufen werde.

Es ist mir nun in der That gelungen, den Process so zu leiten, dass keine Abspaltung von Methoxyl stattfand, aber schon bei diesem milden Eingriffe wurde der aromatische Theil des Papaveraldins vom Chinolinkerne abgespalten.

5 Grm. Papaveraldin wurden in nicht ganz entwässertes, geschmolzenes Ätzkali eingetragen und im selben Augenblicke die Flamme entfernt, einmal umgerührt und dann die Schmelze sofort in Wasser gelöst. Das Papaveraldin war im Ganzen höchstens eine halbe Minute der Einwirkung des Kali ausgesetzt. Die wässerige Lösung war schwach milchig getrübt; es wurde nun mit Schwefelsäure neutralisirt, von einer sehr geringen Menge schmieriger Ausscheidung, die etwas unzersetztes Papaveraldin eingeschlossen hatte, filtrirt und dann mit Schwefelsäure angesäuert. Es scheiden sich schöne, nahezu weisse Nadeln aus, welche $1^1/_2$ Grm. im Gewichte betrugen, stickstofffrei waren, mit Kalk geglüht Veratrolgeruch lieferten, bei 180° flüssig wurden, kurz die Eigenschaften der Veratrumsäure hatten. Durch Ausschütteln der wässerigen Flüssigkeit mit Äther wurde noch nahezu 1 Grm. dieser Säure erhalten.

Die Analyse lieferte, ohne weitere Reinigung der Substanz, die von der Molecularformel der Veratrumsäure geforderten Procentzahlen:

0·2404 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5222 Grm. Kohlensäure und 0·1158 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_4$
C	59·24	59·34
H	5·35	5·48

Die von Veratrumsäure befreite Lösung wurde nun alkalisch gemacht und abermals mit Äther ausgeschüttelt; nach dem Abdestilliren desselben bleibt ein gelbes Öl zurück, welches nach einiger Zeit grünlich wird. Es schmeckt brennend, reagirt sehr stark alkalisch, gibt mit Salzsäure ein sehr leicht lösliches, in weissen Nadeln krystallisirendes Salz und die wässerige Lösung dieses Salzes gibt mit Platinchlorid einen hellgelben, in kochendem Wasser nicht allzuschwer löslichen Niederschlag, der sich beim Erkalten der siedenden Lösung wieder in Form kleiner, glänzender, flacher, hell orangegelber Nadeln abscheidet. Die Analyse dieses Doppelsalzes beweist, dass das Öl Dimethoxylchinolin ist. Das lufttrockene Salz erleidet bei 105° keinen Gewichtsverlust, enthält also kein Krystallwasser.

0·3290 Grm. Substanz gaben 0·4052 Grm. Kohlensäure, 0·1025 Grm. Wasser und 0·0782 Grm. Platin.[1]

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{11}H_{11}NO_2, HCl)_2PtCl_4$
C	33·59	33·57
H	3·46	3·06
Pt	23·77[1]	24·69

Während bei dieser Reaction nahezu die theoretische Menge Veratrumsäure gewonnen werden kann, ist von dem Dimethoxylchinolin nur eine geringe Quantität fassbar gewesen; wahrscheinlich wird ein Theil desselben selbst bei der kurzen Versuchsdauer verflüchtigt und zersetzt. Das Studium dieser interessanten Substanz soll nach den Sommerferien fortgesetzt werden. Sie

[1] Bei der Platinbestimmung wurde ein kleiner Gewichtsverlust durch geringes Überschäumen der sich im Schiffchen zersetzenden Substanz constatirt, daher das Deficit im Platingehalte.

zeigt in ihren äusseren Eigenschaften eine auffallende Ähnlichkeit mit Skraup's[1] *p*-Chinanisol; sie steht zu demselben in derselben Beziehung, wie die in der dritten Abhandlung[2] über Papaverin von mir beschriebene Dimethoxylcinchoninsäure zur Chininsäure, und es ist zu erwarten, dass es leicht gelingen wird, das Dimethoxylchinolin aus Ersterer durch Destillation des Kalksalzes zu erhalten.

Über die Stellung der Methoxylgruppen ist nur sichergestellt, dass dieselben dem aromatischen Theile des Chinolins angehören. Versuche sind im Gange, um die Stellung der correspondirenden Methoxyle im Papaverin selbst zu ermitteln, die wohl bald zu einem befriedigenden Abschlusse führen werden. Damit wird dann die Frage nach der Constitution des Papaverins, Papaveraldins, Papaverolins, der Dimethoxylcinchoninsäure und des Dimethoxylchinolins, auch bezüglich dieses allein noch unerledigten Punktes, vollkommen aufgeklärt sein.

Ich möchte bei dieser Gelegenheit in Erinnerung bringen, dass bei der Einwirkung schmelzenden Kalis auf Papaverin, die in Abhandlung III eingehend behandelt ist, neben den dort ausführlich beschriebenen Spaltungsproducten noch mehrere krystallisirte Substanzen entstehen, die sich durch auffallende Farbenreactionen mit Eisenchlorid auszeichnen. Schon damals habe ich die naheliegende Vermuthung ausgesprochen, dass diese Substanzen Oxysäuren oder Phenole sein dürften. Nach den nun beim Papaveraldin gemachten Erfahrungen ist es wohl sehr wahrscheinlich, dass sich unter denselben Dioxycinchoninsäure oder Dioxychinolin oder vielleicht beide Körper befinden dürften, und es soll daher demnächst die Einwirkung schmelzenden Ätzkalis auf Papaverin in grösserem Massstabe studiert werden, um womöglich diese Körper zu isoliren.

Reduction des Papaverins.

Papaverin wird in verdünnter Salzsäure gelöst, mit viel Wasser verdünnt, und bis etwas mehr als die doppelte Menge Zinn, die successive eingetragen wird, sich aufgelöst hat, am Wasserbade erwärmt, was bei 30—35 Grm. Papaverin etwa acht

---

[1] Monatshefte für Chemie VI, pag. 760.

[2] L. c.

Tage erfordert. Das Zinndoppelsalz des Reductionsproductes, das sich schon in der Wärme zum grossen Theile aus der sehr verdünnten Flüssigkeit ausgeschieden hatte, wird nach dem Erkalten abfiltrirt und aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Aus den Mutterlaugen wird von diesem Salze noch mehr gewonnen, ausserdem syrupöse Ausscheidungen, die nach längerer Zeit theilweise erstarren.

Die schwerstlösliche Fraction des Zinndoppelsalzes wird nun nochmals in heissem Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und nach dem Abfiltriren des gefällten Zinnsulfürs eingedampft. Es krystallisirt ein weisses Salz aus, welches bald verwitternde und zerfallende Krystalle darstellt, neben welchen noch einzelne der grossen charakteristischen Prismen des Papaverinchlorhydrates vorhanden waren. Es war ein Leichtes, dieselben durch ein Drahtnetz von einander zu trennen. Das Krystallpulver — Chlorhydrat der neuen Hydrobase — wurde nun in Wasser gelöst und durch Ammoniak zersetzt, wodurch die Base in Gestalt feiner Nadeln gefällt wird.

Die Base kann aus kochendem Wasser, besser aus sehr stark verdünntem Weingeist umkrystallisirt werden; der Schmelzpunkt, der zuerst bei 198° beobachtet wurde, steigt dadurch auf 200° bis 201°, wobei aber auch schon bei 198° Erweichen der Probe stattfindet.

Die Analyse dieser Base zeigt, dass das Papaverin 4 Wasserstoffatome aufgenommen hat; sie ist demnach Tetrahydropapaverin.

I. 0·2474 Grm. Substanz gaben 0·6360 Grm. Kohlensäure und 0·1613 Grm. Wasser.

II. 0·2287 Grm. Substanz gaben 0·5880 Grm. Kohlensäure und 0·1525 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{25}NO_4$
	I	II	
C	70·11	70·12	69·95
H	7·20	7·32	7·30

Das Tetrahydropapaverin löst sich in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte leicht und farblos auf, beim Erwärmen

wird die Flüssigkeit dann braun. Es ist in kochendem Wasser nicht allzuschwer löslich und erweicht, wenn ungenügende Mengen angewandt werden, in demselben. In selbst ziemlich stark verdünntem Weingeist löst es sich leicht, sehr leicht in Alkohol, woraus es sich langsam in an den Gefässwänden haftenden, zu Krusten vereinigten, kleinen, weissen Prismen ausscheidet. In Äther und Petroleumäther löst sich die Base schwer, leicht selbst in kaltem Chloroform und Schwefelkohlenstoff und ebenso leicht in Benzol und Aceton in der Wärme.

Salze des Tetrahydropapaverins.

Chlorhydrat. Dasselbe wird in Gestalt kleiner, farbloser, wasserhaltiger Prismen erhalten, die an der Luft bald verwittern. Es schmeckt sehr bitter und schmilzt unter stürmischer Zersetzung bei 290°. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte farblos auf, beim Erwärmen wird die Flüssigkeit gelb, dann braun. Eisenchlorid gibt mit der wässerigen Lösung in der Kälte keine Farbenreaction, erst beim Erwärmen wird die Flüssigkeit rothgelb. Das Salz scheint in Wasser leichter löslich zu sein, als das Papaverinchlorhydrat, obwohl es aus gemischten Lösungen der beiden Salze zuerst auskrystallisirt. Auch in Weingeist löst es sich ziemlich leicht auf.

I. 0·2438 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·5662 Grm. Kohlensäure und 0·1440 Grm. Wasser.

II. 0·4624 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·1754 Grm. Chlorsilber.

III. 0·4438 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0187 Grm. Ammoniak.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{20}H_{25}NO_4.HCl$
	I	II	III	
C	63·34	—	—	63·23
H	6·56	—	—	6·86
Cl	—	9·38	—	9·34
N[1]	—	—	3·47	3·70

[1] Diese Bestimmung ist von Herrn stud. Rud. Jahoda nach der Kjeldahl'schen Methode ausgeführt worden.

Der Wassergehalt des zwischen Fliesspapier getrockneten Salzes beträgt 3 Moleküle; bei längerem Stehen an der Luft verliert es einen Theil des Wassers und verwittert dabei zu einem blendend weissen Pulver. Nach zweitägigem Stehen enthielt es noch $1^1/_2$ Moleküle.

I. 0·5083 Grm. des zwischen Fliesspapier getrockneten Salzes verloren bei 100° 0·0645 Grm. Wasser.

II. 0·5280 Grm. unter denselben Umständen 0·0656 Grm.

III. 0·2732 Grm., nach mehrstündigem Stehen an der Luft gewogen, verloren bei 100° 0·0294 Grm. Wasser.

IV. 0·3444 Grm. Substanz nach zweitägigem Stehen gewogen, verloren 0·0212 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{20}H_{24}NO_4HCl$	
	I	II	III	IV	$+3H_2O$	$+1^1/_2H_2O$
H_2O....	12·69	12·42	10·76	6·16	12·46	6·64

Der Güte des Herrn von Foullon verdanke ich nachstehende Mittheilungen über die Krystallform des Tetrahydropapaverinchlorhydrates:

„Krystallform: Monoklin.
Elemente so weit berechenbar: $a:b = 0·8054:1$; $\eta = 96°38'$
Formen: c (001) m (110)

Winkel:

$m\ m'$ (110) (1$\bar{1}$0) 76°44'
$m\ c$ (110) (001) 81°42'

Von den Prismenflächen sind selbst bei den kleinsten, schärfst ausgebildeten Kryställchen ($^1/_2$ Mm. Maximaldurchmesser) gewöhnlich nur je zwei tautozonal. m'' ($\bar{1}\bar{1}$0) und m''' ($\bar{1}$10) stellen öfter sehr steile Pyramiden vor. Diese Erscheinung ist im innigen Zusammenhange mit einer anderen. Während sonst gewöhnlich eine der häufigen Flächen einer Substanz die Anwachsfläche bildet, ist es hier von Fall zu Fall eine andere, sehr complicirte Pyramide, die mehr weniger stark gegen c (001) geneigt, nur mit einer Fläche vorhanden ist und c einseitig meist

vollständig abschneidet. Weicht die Lage dieser Pyramide von *c* (001) stark ab, so sind die vier Prismenflächen nahe tautozonal, weicht sie wenig ab, so sinkt der Winkel *mm*" (110) ($\bar{1}$10) über *c* (001) bis zu 173° herab.

Die Differenz wird aber niemals so gross, dass sie sich als einfache Zwillingsbildung erklären liesse, wogegen auch der ungestörte Austritt einer optischen Axe auf *c* (001) (Symmetrieebene, optische Axenebene) spricht.

Spaltbarkeit parallel *c* (001) vollkommen."

Herr Dr. von Jaksch hatte die Güte auf mein Ersuchen das salzsaure Tetrahydropapaverin auf seine physiologischen Wirkungen zu prüfen. Für die mir hierüber zur Verfügung gestellten Beobachtungen sage ich ihm hiemit meinen Dank:

„In 1percentiger Lösung hat das salzsaure Tetrahydropapaverin absolut keine antifermentativen Wirkungen. In Dosen von 0·3—0·4 Grm. Kaninchen applicirt, entfaltet dieser Körper keine Temperatur herabsetzenden Wirkungen, der Harn hatte etwas stärker reducirende Eigenschaften, sonst jedoch war der Befund normal. Bei Verabreichung grösserer Dosen 0·5—0·6 Grm. traten ziemlich beträchtliche, bis 2° C. betragende Temperaturerniederungen auf, welche 4—6 Stunden anhielten.

Jedoch verhielten sich die Thiere gerade in dieser Beziehung sehr verschieden; in einzelnen Versuchen blieb die temperaturherabsetzende Wirkung aus, in anderen war sie sehr beträchtlich und betrug 3—4° C. Ziemlich wechselnd war auch der Befund im Harn; meist trat nach Dosen von 0·4 Grm. Albuminurie auf, bei höheren Dosen (0·5 und darüber) enthielt der Harn Eiweiss, Blut und sehr viele Nierenepithelien und Cylinder, bisweilen gingen diese Anfälle vorüber und die Thiere waren nach 24 bis 48 Stunden wieder ganz munter, bisweilen aber trat nach dieser Zeit der Tod des Versuchsthieres ein und man fand beide Nieren im Zustande heftiger Entzündung.

Ich glaube berechtigt zu sein, aus diesen Versuchen den Schluss zu ziehen, dass das salzsaure Tetrahydropapaverin ein heftiges Nierengift ist, inwiefern hier die Wirkung der anorganischen Säure in Betracht kommt und inwieweit diese Symptome als Wirkung der Base anzusehen sind, konnte ich vorläufig noch nicht entscheiden."

Gleichzeitig hat Herr Dr. v. Jaksch auch das salzsaure Papaverin selbst in gleicher Richtung untersucht, da es durchaus zweifelhaft ist, ob den früher damit angestellten physiologischen Versuchen das reine Alkaloid zu Grunde gelegen hatte. Ich lasse dessen Angaben hier folgen:

„Dasselbe hebt in 1percentiger Lösung die ammoniakalische Gährung des Harns vollständig auf, ist dagegen in der obengenannten Concentration auf die Zersetzung der Milch und die alkoholische Gährung des Traubenzuckers ohne jeden Einfluss.

In Dosen von 0·1 Grm. ruft es bei gesunden Kaninchen ziemlich beträchtliche Temperaturerniederungen hervor, welche jedoch nur 2—3 Stunden anhalten. Die Thiere werden unmittelbar nach der subcutanen Application des Mittels von heftigen Streckkrämpfen befallen, welche circa 10—15 Minuten andauern, und dem ein Stadium tiefster Bewusstlosigkeit folgt, das zwischen 1—2 Stunden anhält; meistens schon 3—4 Stunden nach Application des Mittels in der oben erwähnten Dose sind Thiere von 1000—1200 Grm. Gewicht, wieder ganz munter. Der Harn zeigt nach Verabreichung des Mittels gar keine pathologischen Bestandtheile.“

Saures Sulfat. Das Tetrahydropapaverin löst sich sehr leicht in verdünnter Schwefelsäure beim Erwärmen auf. Während des Erkaltens scheiden sich schöne, weisse Spiesse des sauren Salzes aus, die abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen wurden. Sie enthalten Wasser, das schon im Exsiccator über Schwefelsäure abgegeben wird. Dieses Salz schmeckt anfangs säuerlich, dann sehr bitter.

0·4793 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·2253 Grm. schwefelsaures Barium.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{25}NO_4H_2SO_4$
H_2SO_4	21·85	22·23

Das Salz, welches übrigens schon an der Luft etwas verwittert, scheint mit 7 Molekülen Krystallwasser anzuschiessen:

0·6118 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0·1324 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{25}NO_4 . H_2SO_4 + 7H_2O$
H_2O	21·64	22·22

Saures Oxalat. Wenn man die Base in verdünnter Oxalsäure in der Wärme auflöst, so scheidet sich das Salz leicht in Gestalt weisser, sehr kleiner, lebhaft glitzernder Prismen ab; es scheint leichter löslich in Wasser zu sein, als das saure Oxalat des Papaverins und unterscheidet sich von diesem auch dadurch, dass es Krystallwasser enthält, das schon im Exsiccator, über Schwefelsäure vollständig abgegeben wird. Auch dieses Salz schmeckt anfangs sauer, dann sehr bitter.

0·2008 Grm. im Exsiccator getrockneter Substanz gaben 0·4505 Grm. Kohlensäure und 0·1133 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{25}NO_4 . C_2O_4H_2$
C	61·18	60·95
H	6·26	6·25

Der Krystallwassergehalt beträgt 6 Moleküle:

I. 0·2488 Grm. lufttrockener Substanz verloren im Exsiccator 0·0480 Grm. Wasser.

II. 0·2441 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0·0477 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{20}H_{25}NO_4 . C_2O_4H_2 + 6H_2O$
H_2O	19·29	19·54	19·96

Bichromat. Wenn man eine in Siedehitze gesättigte Lösung von Tetrahydropapaverinchlorhydrat mit Kaliumbichromatlösung versetzt, scheidet sich beim Erkalten das Salz in kleinen, gut ausgebildeten, glänzenden Prismen ab, die die Farbe des Kaliumbichromats besitzen, am Lichte aber missfärbig werden. Sie erweichen unter kochendem Wasser. Die krystallographische Untersuchung dieser Substanz soll nachgetragen werden.

0·3525 Grm. Substanz gaben 0·0592 Grm. Chromoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{25}NO_4)_2H_2Cr_2O_7$
Cr_2O_3	22·06	22·22

Pikrinsäureverbindung. Kleine, hellcitronengelbe Nadeln, die sich rasch ausscheiden, wenn man die kochenden alkoholischen Lösungen äquivalenter Mengen der Bestandtheile vermischt. Die Verbindung ist in Alkohol sehr schwer löslich; sie schmilzt unter stürmischer Zersetzung bei 270°, nachdem sie schon bei 245° anfängt, sich schwarz zu färben.

0·4330 Grm. Substanz gaben bei $B = 751·6$ Mm. und bei $t = 20°$, $V = 38·5$ CC. Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{25}NO_4$, $C_6H_3O(NO_2)_3$
N	10·05	9·79

Das Zinnchlorürdoppelsalz des salzsauren Tetrahydropapaverins krystallisirt aus Wasser in schönen, concentrisch gruppirten Nadeln, die wasserhältig sind, schnell verwittern und zerfallen.

Das Chloroplatinat scheidet sich in sehr hell gelbgefärbten, mikrokrystallinischen Nadeln aus, wenn die wässerige Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid versetzt wird. Das Doppelsalz ist sehr schwer löslich, wasserhältig; es verliert bei 100° nur einen Theil des Wassers, bei 110° wird es wasserfrei.

0·2856 Grm. bei 110° getrockneter Substanz gaben 0·4592 Grm. Kohlensäure, 0·1290 Grm. Wasser und 0·0504 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{25}NO_4, HCl)_2PtCl_4$
C	43·85	43·80
H	5·05	4·75
Pt	17·65	17·77

Wird das Salz bei 100° getrocknet, so enthält es noch 2 Moleküle Krystallwasser:

0·2781 Grm. Substanz gaben 0·4317 Grm. Kohlensäure; 0·1336 Grm. Wasser und 0·0478 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{25}NO_4HCl)_2PtCl_4+2H_2O$
C	42·34	42·41
H	5·33	4·96
Pt	17·19	17·21

Das Doppelsalz enthält lufttrocken 3 Moleküle Krystallwasser, von denen eines bei 100°, der Rest erst bei höherer Temperatur entweicht.

I. 0·2835 Grm. Substanz verloren bei 100° 0·0054 Grm. Wasser
II. 0·2990 „ „ „ „ 110° 0·0134 „ „

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_{20}H_{25}NO_4HCl)_2PtCl_4+3H_2O$	
	I.	II.	$1H_2O$	$3H_2O$
H_2O	1·90	4·88	1·79	4·72

Wenn man Jodmethyl in ätherischer Lösung auf die neue Base einwirken lässt, so scheiden sich neben farblosen Prismen auch rothviolette Krystalle aus. Diese Reaction wird weiter verfolgt werden, sowie auch die Oxydationsproducte des Tetrahydropapaverins Gegenstand der Untersuchung werden sollen.

Neben dem krystallisirten Reductionsproducte wurden bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure noch, wie bereits oben erwähnt wurde, syrupöse Substanzen erhalten, die auch nach Abscheidung des Zinns durch Schwefelwasserstoff, als Chlorhydrat nicht zum Krystallisiren zu bringen waren. Auch die aus diesem abgeschiedene freie Base, war unbrauchbar für die Untersuchung, denn sie war harzig und färbte sich bald dunkel.

Anhang.

In der II. Abhandlung dieser Untersuchungen habe ich durch zahlreiche Analysen absolut reinen Papaverins und durch vollständige Analysen von fünfzehn Derivaten dieses Alkaloides, von welchen zwölf durch Herrn Baron von Foullon krystallographisch untersucht worden sind, in unwiderleglicher und zwingender Weise nachgewiesen, dass das Papaverin nach der Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ zusammengesetzt ist. Dazu kommen nun noch weitere neun Derivate, von welchen fünf krystallographisch studiert sind, welche Herr stud. chem. Jahoda[1] auf meine Veranlassung dargestellt hat. Überdies sprechen auch die mit dem Alkaloid ausgeführten Reactionen, soweit sie geeignet sind, zur Entscheidung dieser Frage herangezogen zu werden, zu Gunsten dieser Formel, welche bekanntlich zuerst von Merck aufgestellt worden ist. Dem gegenüber standen die Untersuchungen von Hesse, welche ihn veranlassten für Papaverin die Formel $C_{21}H_{21}NO_4$ anzunehmen, der sich auch Beckett und Wright und Claus und Huetlin angeschlossen haben. Ich habe schon seinerzeit meiner Ansicht Ausdruck gegeben, dass es „nöthig sei, von den dargestellten Körpern Elementaranalysen auszuführen, nachdem es mir unzureichend schien, sowie dies grösstentheils durch Hesse geschehen ist, nur Metall- oder Haloidbestimmungen zur Entscheidung der Frage zu benützen, wo die Differenzen gering sind, während sich im Kohlenstoffgehalte durchwegs eine Differenz von mehr wie Ein Procent ergibt.“ Es wurde ferner darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn man Hesse's Analysen[2] des Platindoppelsalzes mit den unter Zugrundelegung des seither corrigirten Atomgewichtes des Platins berechneten theoretischen Percentzahlen der zwei fraglichen Formeln vergleicht, diese Analysen selbst, entschieden zur Formel mit 20 Kohlenstoff führen. Im Übrigen hatte ich häufig Gelegenheit darauf hinzuweisen, dass die von mir beobachteten Eigenschaften des Papaverins und seiner Derivate, in vollkommener Übereinstimmung stehen mit demjenigen, was hierüber durch Hesse und andere Forscher bekannt worden ist und ich kam schliesslich zu der Schlussfolgerung „dass ich mit Rücksicht darauf, die Möglichkeit für ausgeschlossen halte, es könne sich um zwei von einander in ihren Formeln um Ein Kohlenstoffatom sich unterscheidende einheitliche Körper handeln“.

---

[1] Siehe die folgende Abhandlung.

[2] Hesse hat nur Platinbestimmungen, keine Elementaranalysen mitgetheilt.

In dem zuletzt erschienenen Hefte des „Neuen Handwörterbuches der Chemie“ (Fehling—Hell) befindet sich nun der Artikel „Papaverin“, dessen Verfasser Hesse ist. Ich sehe mich genöthigt, mit Rücksicht auf die grosse Verbreitung dieses Werkes und wegen der grossen Autorität, welche der Verfasser des Aufsatzes mit Recht geniesst, zu dem Inhalte dieses Artikels Stellung zu nehmen. Hesse stellt es nämlich in demselben als Thatsache hin, dass es zwei von einander in ihrer Zusammensetzung verschiedene Alkaloide $C_{20}H_{21}NO_4$ und $C_{21}H_{21}NO_4$ gebe, von denen er Ersteres Papaverin, Letzteres Pseudopapaverin nennt, ohne dass für die Existenz des Letzteren bisher von ihm oder von anderer Seite irgendwelche Thatsachen mitgetheilt worden wären. Hesse beschreibt die Darstellung des Papaverins und meint: „Ob das nun erhaltene Alkaloid, Papaverin, Pseudopapaverin oder ein Gemenge von beiden ist, darüber kann nur die weitere Untersuchung desselben entscheiden.“ Nach Hesse haben auch „im Übrigen (i. e. abgesehen von der Zusammensetzung) die beiden Alkaloide die gleichen oder fast die gleichen Eigenschaften.“ Es wäre sehr wünschenswerth gewesen, dass Hesse, bevor er ohne zwingenden Grund ein neues Alkaloid in die Literatur einführte, die Verschiedenheit in der Zusammensetzung wirklich auch mit Zahlenbelegen erwiesen hätte, ein Wunsch, der in Anbetracht der Übereinstimmung „im Übrigen“ und mit Rücksicht auf das reiche Materiale, welches ich in dieser Richtung geliefert habe, wohl gerechtfertigt erscheinen dürfte. Ja, die durch so hervorragende Krystallisationsfähigkeit ausgezeichneten Derivate des Papaverins hätten vielleicht, im Vergleiche mit den Formen der entsprechenden Derivate des, wie ich es bis zur Beibringung thatsächlicher Beweise vorläufig nennen will, „angeblichen Pseudopapaverins“ allein schon genügend sichere Anhaltspunkte zur Entscheidung über Identität oder Verschiedenheit liefern können.

Über einige neue Salze des Papaverins.

Von stud. chem. **Rudolf Jahoda.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Mit 1 Holzschnitt.)

Im Anschlusse an die Arbeit des Herrn Dr. G. Goldschmiedt[1], in welcher die Zusammensetzung des Papaverins endgiltig als der Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ entsprechend festgestellt worden ist, habe ich es auf dessen Veranlassung unternommen, eine weitere Anzahl von Derivaten darzustellen und zu untersuchen.

Dabei war auch die eminente Krystallisationsfähigkeit der meisten in der citirten Abhandlung beschriebenen Substanzen mitbestimmend, da es für die krystallographische Untersuchung mit Hinblick der aus denselben etwa abzuleitenden theoretischen Betrachtungen von Werth sein musste, eine möglichst grosse Reihe von Derivaten einer und derselben Substanz studiren zu können.

Es wurden einige Salze organischer Säuren, Doppelsalze mit Zink, Cadmium und Quecksilber mit den Halogenen und schliesslich noch einige Halogenalkyladditionsproducte dargestellt. Sie wurden, ausschliesslich dieser letzteren, durch Vereinigung der alkoholischen oder weingeistigen Lösungen der Bestandtheile erhalten, die Alkyladditionsproducte durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre im Wasser- und Ölbad.

Als Ausgangsmaterial wurde ein Präparat verwendet, das allen Anforderungen des chemisch reinen Papaverins, betreffend

---

[1] Monatshefte für Chemie. Juli 1885.

die farblose schwefelsaure Lösung in der Kälte, sowie die Schmelztemperatur von 147° entsprach. Es war durch fünfmaliges Umkrystallisiren des sauren Oxalates des käuflichen Alkaloids aus heissem Wasser und der daraus gewonnenen reinen Base aus Alkohol gereinigt worden.

Es sei gleich an dieser Stelle erwähnt, dass die Resultate sämmtlicher Analysen für die alte, zuerst von Merck aufgestellte Formel des Papaverins mit 20 Kohlenstoffatomen sprechen, die gegenüber Hesse's Behauptung von Goldschmiedt wieder zu Ehren gebracht wurde.

Den Berechnungen sind die von Lothar Meyer und Seubert corrigirten Atomgewichte zu Grunde gelegt.

Die Krystallmessungen verdanke ich der besonderen Freundlichkeit des Herrn Heinrich Baron v. Foullon, Adjunct der k. k. geologischen Reichsanstalt, wofür ihm hier der wärmste Dank ausgesprochen sei.

Neutrales bernsteinsaures Papaverin fällt als blendend weisses Pulver aus sehr verdünntem Weingeist. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man grosse tafelförmige Krystalle. Das Salz schmilzt bei 171°, ist in heissem Wasser löslich.

Die Analyse ergab für 0·2696 Grm. Substanz 0·6512 Grm. Kohlensäure und 0·1460 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_{20}H_{21}NO_4)_2C_4H_6O_4$	Gefunden	Berechnet für $(C_{21}H_{21}NO_4)_2C_4H_6O_4$
C...	66·31	65·87	67·29
H...	6·04	6·02	5·86

(Die krystallographische Untersuchung des neutralen bernsteinsauren Papaverin ist dermalen nicht beendet und wird in einer weiteren Arbeit nachgetragen werden.)

Benzoësaures Papaverin bildet farblose, gut ausgebildete Krystalle von ziemlicher Grösse, wenn es sich sehr langsam

aus Alkohol ausscheidet; im anderen Falle ist deutlicher Geruch nach Benzoësäure wahrnehmbar und verschiedene Krystallformen lassen sich schon mit freiem Auge erkennen. Es schmilzt bei 145°, ist in Alkohol leicht löslich, nicht aber in Wasser.

0·3445 Grm. Substanz gaben 0·8905 Grm. Kohlensäure und 0·1952 Grm. Wasser.

Daraus in 100 Theilen:

Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4C_7H_6O_2$	Gefunden	Berechnet $C_{21}H_{21}NO_4C_7H_6O_2$
C...70·27	70·49	71·01
H... 5·87	6·29	5·72

Krystallsystem: Triklin.

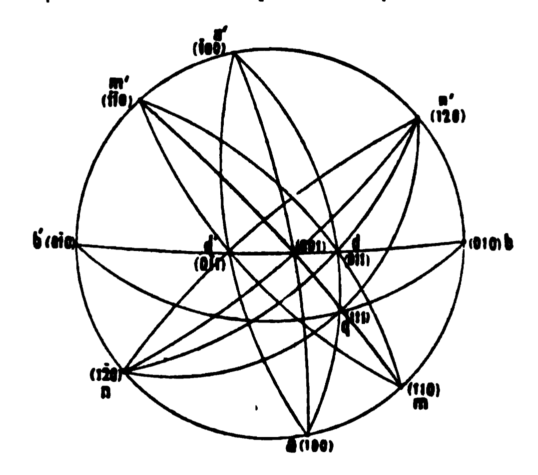
Axenverhältniss: $a:b:c = 0·4591:1:0·6804$; $\xi = 97° 46'$, $\eta = 95° 27'$, $\zeta = 99° 2'$.

Formen: $a(100) b(010) c(001) m(110) n(1\bar{2}0) d(011) d'(0\bar{1}1) p(111)$.

Winkel:

Flächen	Messung	Rechnung
ac (100)(001)	83° 11'	—
ap (100)(111)	49° 0'	48° 32'
pd (111)(011)	31° 4'	31° 13'
am (100)(110)	31° 4'	—
mb (110)(010)	49° 1'	—
bn' (010)($\bar{1}$20)	39° 35'	39° 30'
ad' (100)(0$\bar{1}$1)	88° 30'	89° 1'

Flächen	Messung	Rechnung
bd (010)(011)	53° 21'	—
dc (011)(001)	27° 52'	—
cd' (001)(0$\bar{1}$1)	32° 21'	32° 18'
bp (010)(111)	57° 8'	56° 57'
mp (110)(111)	37° 33'	37° 31'
pc (111)(001)	42° 37°	42° 38'
md (110)(011)	63° 37'	63° 20'
md' (110)(0$\bar{1}$1)	100° 51'	101° 18'
n'c ($\bar{1}$20)(001)	86° 28'	86° 40'
n'd ($\bar{1}$20)(011)	65° 17'	65° 40'
n'd' ($\bar{1}$20)(0$\bar{1}$1)	111° 39'	111° 18'
n'p ($\bar{1}$20)(111)	87° 0	86° 56'



Von Interesse ist hier die Wiederholung gewisser Winkel, die nach den Messungsresultaten sehr nahe übereinstimmen, so: *ab'*(100)(0$\bar{1}$0) und *a'd*($\bar{1}$00)(011), *am*(100)(110) und *dp*(011), (111), endlich *mb*(110)(010) und *ap*(100)(111). Man denkt

natürlich sofort an Zwillingsbildung; hievon ist jedoch an den, nach der *c* Axe kurz säulenförmigen Krystallen keine Andeutung wahrzunehmen.

Die drei Endflächen dominiren, alle anderen Formen treten als schmale Abstumpfungen auf.

Salicylsaures Papaverin scheidet sich aus Alkohol sehr leicht in prachtvollen grossen, scharf ausgebildeten Krystallen aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 130°.

Die Verbrennung von 0·21875 Grm. Substanz ergab für Kohlensäure 0·5450 Grm. und Wasser 0·1185 Grm.

In 100 Theilen:

Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4C_7H_6O_3$	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_4C_7H_6O_3$
C...67·85	67·93	68·69
H... 5·67	6·01	5·53

Krystallsystem: Monoklin.

Elemente: $a:b:c = 1·1613:1:1·685$ $\eta = 102° 39'$.

Formen: *a* (100) *c* (001) *m* (110) *p'* ($\bar{1}11$) *d'* ($\bar{2}01$).

Winkel:

Flächen	Messung	Rechnung
ac (100) (001)	77° 21'	—
cd' (001) ($\bar{2}01$)	72° 44'	72° 52'
am (100) (110)	58° 41'	58° 31'
cp' (001) ($\bar{1}11$)	66° 39'	—
p'm' ($\bar{1}11$) ($\bar{1}10$)	29° 54'	29° 53'
p'p'' ($\bar{1}11$) ($\bar{1}\bar{1}1$)	104° 17'	—
p'a' ($\bar{1}11$) ($\bar{1}00$)	68° 29'	68° 16'
p'd' ($\bar{1}11$) ($\bar{2}01$)	55° 46'	55° 36'
m'd' ($\bar{1}10$) ($\bar{2}01$)	—	63° 14'

Die farblosen Kryställchen sind nach *c*(001) tafelförmig. Abwechselnd sind die Prismen etwas breiter und die Pyramiden sehr schmal oder die Pyramiden breit und die Prismen bilden Facetten. *d'* ($\bar{2}$01) tritt bei allen Kryställchen auf.

Beabsichtigt war es, neben der ortho-, auch die meta- und para-oxybenzoësaure Verbindung darzustellen, was jedoch nicht gelang. Es schieden sich anfangs Krystalle aus, die sich jedoch als reines Papaverin erwiesen. Die weitere Ausscheidung bestand aus wechselnden Gemengen beider Bestandtheile, wobei die Para-Verbindung besonderes Neigen zur Harzbildung zeigte.

Jodwasserstoffsaures Papaverindijodid. Diese schon von Anderson[1] und Jörgenson[2] dargestellte Verbindung wurde erhalten durch Fällung einer Lösung des Papaverinchlorhydrates mit einer Auflösung von Jod in Jodkalium. Aus Weingeist ist es leicht in guten Krystallen von sehr schön purpurrother Farbe zu erhalten.

Die Analyse ergab für 0·3075 Grm. Substanz 0·29618 Grm. Jodsilber.

In 100 Theilen:

Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4HJ+J_2$	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_4HJ+J_2$
J...52·80	52·58	51·94

Die kleinen Kryställchen, von denen nur ganz wenige eine Länge von 1 Mm. erreichen zeigen die Farbe des rothen Blutlaugensalzes bei fast metallischem Glanze. Weit aus die Mehrzahl der Säulchen erweisen sich als Verwachsungen mehrer Individuen, bei den Einzelindividuen gewahrt man häufig eine tiefe Rinne an Stelle der Endfläche (100).

Krystallsystem: Monoklin.

Beobachtete Formen: *c*(001) *m*(110) vereinzelte Krystalle haben Andeutungen von *a*(100) und *b*(010).

---

1 Journal für praktische Chemie 2. pag. 441.

2 Annal. d. Chem. u. Pharm. 94, pag. 235.

Winkel: Die angeführten Werthe sind nur genäherte, weshalb auf eine Ableitung von Elementen (so weit berechenbar) verzichtet wurde.

m : *m'*	(110) (1$\bar{1}$0)	70°30′	gemessen
m : *c*	(110) (001)	86°35′	gemessen
a : *c*	(100) (001)	85°49	berechnet.

Die Kryställchen zeigen auf den Prismenflächen stark schiefe Auslöschung und bedeutende Absorption.

Durch Schütteln des Papaverintrijodids in heisser alkoholischer Lösung mit Quecksilber erhält man ein Quecksilberjodiddoppelsalz von der Formel $(C_{20}H_{21}NO_4HJ)_2HgJ_2$. Aus Alkohol krystallisirbar. Dem Lichte ausgesetzt scheiden sich kleine rothe Krystalle des Perjodids aus.

0·2138 Grm. Substanz liefern 0·2658 Grm. Kohlensäure, 0·0640 Grm. Wasser und 0·0286 Grm. Quecksilber.

In 100 Theilen:

Berechnet für $(C_{20}H_{21}NO_4HJ)_2HgJ_2$	Gefunden	Berechnet für $(C_{21}H_{21}NO_4HJ)_2HgJ_2$
C . . . 34·58	33·90	35·69
H . . . 3·17	3·32	3·12
Hg . . 14·43	13·38	14·18

Bei den Doppelsalzen machte ich die Erfahrung, dass häufig nur bei Anwendung von absolutem Alkohol die Vereinigung der Bestandtheile in dem gewünschten molekularen Verhältnisse vor sich geht. Zur Analyse wurden die Doppelsalze, wenn auch nur im Wasser suspendirt, mit kohlensaurem Natron gekocht, der Niederschlag abfiltrirt und das Papaverin daraus mit kochendem Alkohol extrahirt. Die kohlensaure Verbindung vom Filter in eine Platinschale gespült und nach der üblichen Methode weiter bestimmt. Im Filtrate konnten die Halogene ausgefällt werden.

Papaverinchlorhydrat-Cadmiumchlorid. Scheidet sich aus Alkohol in kleinen, aber guten Krystallen aus, die sich

jedoch nach längerem Verbleiben in der Lösung trüben. Schmelzpunkt 176°.

0·8180	Grm. Substanz	ergab	0·1100	Grm.	Cadmiumoxyd,
0·4400	„ „	„	0·2665	„	Chlorsilber,
0·3175	„ „	„	0·6015	„	Kohlensäure
		und	0·1620	„	Wasser.

In 100 Theilen:

Berechnet für $(C_{20}H_{21}NO_4HCl)_2CdCl_2$	Gefunden	Berechnet für $(C_{21}H_{21}NO_4HCl)_2CdCl_2$
Cd...11·98	11·77	11·68
Cl ...15·18	14·98	14·80
C....51·39	51·65	52·60
H.... 4·72	5·66	4·60

Krystallsystem: Tetragonal, isomorph mit Papaverinchlorhydrat-Zinkchlorid.[1]

Elemente: $a:a:c = 1:1:0\cdot6457$.

Formen: c (001) d (101) g (305) m (110) p (111).

Winkel:

Flächen	Messung	Rechnung
cd (001) (101)	32° 51'	—
cp (001) (111)	42° 28'	42° 24'
dp (101) (111)	28° 42'	28° 29'
dm (101) (110)	67° 17'	67° 28'
cg (001) (305)	21° 9'	21° 11'

[1] Bei der Angabe des Axenverhältnisses des Papaverinchlorhydrat-Zinkchloryd: Dr. G. Goldschmiedt: Untersuchungen über Papaverin. Sitzb. der kais. Akad. der Wissensch. II. Abth., Bd. XCII 1885, S. 108, ist aus Versehen 0·8421 angegeben worden. Es muss heissen 0·6404.

Die lichtgelben Kryställchen sind dünne Täfelchen nach *c* (001). *g* (305) wurde nur an einem Krystall beobachtet.

Um das Papaverinchlorhydrat-Zinkchlorid mit der analogen Cadmiumverbindung in Übereinstimmung zu bringen, ist es nöthig, ersteres um 45° zu drehen, so dass *a* (100) = = (110) wird. Hiedurch wird *p* (111) = (011). Es seien hier die Werthe nebeneinander gestellt mit der unten angegebenen Correctur.

Elemente:

Papaverinchlorhydrat-Zinkchlorid: $a:a:b = 1:1:0\cdot6404$,
" Cadmiumchlorid: $= 1:1:0\cdot6457$.

Berechnete Winkel des Papaverinchlorhydrat-

Zinkchlorid:	Cadmiumchlorid:
cp (001) (101) . . 32° 38'	*cd* (001) (101) . . 32° 51'
ap (110) (101) . . 67° 40'	*dm* (101) (110) . . 67° 28'

Papaverinchlorhydrat-Cadmiumbromid. Bei Vereinigung der Bestandtheile fällt das Salz sofort als weisser Niederschlag heraus, der beim Trocknen ein seidenartig glänzendes Aussehen annimmt. Es beginnt bei 185° zu schmelzen.

0·4250 Grm. Substanz ergab 0·0520 Grm. Cadmiumoxyd und 0·2320 Grm. Chlorsilber.

Daraus in 100 Theilen:

Berechnet für $(C_{20}H_{21}NO_4HCl)_2CdBr_2$	Gefunden	Berechnet für $(C_{21}H_{21}NO_4HCl)_2CdBr_2$
Cd . . . 10·94	10·69	10·69
Br . . . 15·63	15·21	15·27
Cl . . . 6·93	6·75	6·77

Papaverinchlorhydrat-Cadmiumjodid, wie letzteres Salz dargestellt, demselben auch im Aussehen sehr ähnlich. Aus

Alkohol und Äther-Alkohol nur in sehr dünnen Blättchen von unregelmässiger Begrenzung zu erhalten. Es schmilzt bei 180°.

0·5610 Grm. Substanz gaben 0·0620 Grm. Cadmiumoxyd.

Daraus in 100 Theilen

Berechnet für $(C_{20}H_{21}NO_4HCl)_2CdJ_2$	Gefunden	Berechnet für $(C_{21}H_{21}NO_4HCl)_2CdJ_2$
Cd...10·02	9·67	9·81

Papaverinchlorhydrat-Zinkjodid fällt in dünnen Krystallblättchen aus Alkohol. Bei wiederholten Krystallisationsversuchen schieden sich die kleinen Blättchen in dichten Gruppen von regelmässiger quadratischer Begrenzung aus. In heissem Wasser ist es löslich. Dem Lichte ausgesetzt tritt eine Umsetzung ein, was sich durch Ausscheidung kleiner rother Kryställchen kundgibt.

Die Analyse von 0·4665 Grm. Substanz ergab 0·0330 Zinkoxyd.

0·2965 Grm. Substanz gaben 0·4855 Grm. Kohlensäure und 0·1220 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

Berechnet für $(C_{20}H_{21}NO_4HCl)_2ZnJ_2$	Gefunden	Berechnet für $(C_{21}H_{21}NO_4HCl)_2ZnJ_2$
Zn... 6·07	5·68	5·95
C ...44·86	44·65	46·07
H ... 4·11	4·57	4·03

Papaverinjodamyl und Papaverinbromamyl. Die Bestandtheile wurden im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade 15 Stunden lang erhitzt; da die Einwirkung nur eine theilweise war, weitere 20 Stunden im Ölbade auf 110° erhitzt. Die Additionsproducte wurden in Wasser gelöst, durch Thierkohle ent-

färbt, hierauf wiederholt Krystallisationsversuche gemacht, die zu keinem Resultate führten. Der Rückstand blieb immer eine braune harzige Masse.

Papaverinäthylchlorid wurde aus dem Bromid erhalten, durch Schütteln mit frisch gefälltem Chlorsilber. Es ist sowohl in Alkohol als auch in Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich beim Abdunsten dieser Lösungsmittel in ziemlich guten rhombischen Krystallen aus.

Eine neue Reaction zur Nachweisung geringer Mengen Blausäure.

Von G. Vortmann.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

Von den Reactionen, welche zur Entdeckung kleiner Mengen Blausäure angewendet werden, sind die Berlinerblau- und die Rhodanreaction entschieden die verlässlichsten; die übrigen sind entweder nicht empfindlich oder, wie die Guajakkupferreaction, nicht charakteristisch genug, da sie auch durch andere Stoffe hervorgebracht werden. Gelegentlich einiger Versuche über die Zersetzung des Nitroprussidnatriums durch Alkalien und dessen Bildung in saurer Lösung bei Einwirkung von Natriumnitrit auf Cyankalium in Gegenwart eines Eisenoxydsalzes, kam ich auf die Idee, dieses Verhalten der Cyanide zur Nachweisung der Blausäure anzuwenden.

Bekanntlich hat Playfair diese Bildungsweise von Nitroprussiden aufgefunden; das Verhalten der letzteren zu Schwefelalkalien, welches auch Spuren von diesen aufzufinden gestattet, machte es wahrscheinlich, dass in ähnlicher Weise auch Spuren von Nitroprussiden, daher auch von Blausäure nachzuweisen sein würden; meine Versuche haben diese Vermuthung vollauf bestätigt. Diese Reaction übertrifft die Berlinerblaureaction an Schärfe und ist, wenn auch nicht so empfindlich, so doch mindestens ebenso charakteristisch, wie die Rhodanreaction.

Man stellt die neue Reaction, welche ich mit dem Namen „Nitroprussidreaction“ bezeichnen will, in der Weise an, dass man die auf Blausäure zu prüfende Flüssigkeit mit einigen Tropfen einer Kaliumnitritlösung, 2 bis 4 Tropfen Eisenchloridlösung und so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, dass die gelbbraune Farbe des zuerst gebildeten basischen Eisenoxydsalzes eben in eine hellgelbe übergegangen ist. Man erhitzt nun bis zum beginnenden Kochen, kühlt ab, versetzt zur Fällung des

überschüssigen Eisens mit einigen Tropfen Ammoniak, filtrirt ab und prüft das Filtrat mit 1 bis 2 Tropfen eines stark verdünnten farblosen Schwefelammoniums. War in der ursprünglichen Flüssigkeit Blausäure vorhanden, so nimmt die Lösung nun sofort eine schön violette Färbung an, die nach einigen Minuten in Blau, dann in Grün und schliesslich in Gelb übergeht. Bei sehr geringen Mengen von Blausäure entsteht nur eine bläulichgrüne Färbung, die bald in eine grünlichgelbe übergeht.

Zu meinen Versuchen benützte ich eine Cyankaliumlösung, deren Cyangehalt auf gewichtsanalytischem Wege ermittelt wurde.

10 CCtm. der Lösung gaben 0·0256 Grm. Silber; hieraus berechnet sich der Gehalt an Cyanwasserstoff zu 0·064 Grm. in 100 CCtm.; 5 CCtm. wurden nun auf 100 CCtm. verdünnt und diese Lösung, welche mithin in 10 CCtm. 0·00032 Grm. CNH enthielt, diente zur Prüfung der Reaction.

Lösungen, die in 10 CCtm. 0·00016, 0·000064, 0·00004 Grm. Blausäure enthielten, gaben mit Kaliumnitrit und Eisenchlorid behandelt, mit Schwefelammonium eine sehr deutliche Reaction; letztere wurde ziemlich schwach, aber noch immer deutlich, als 10 CCtm. der verdünnten Lösung auf 100 CCtm. verdünnt und davon 10 CCtm. = 0·000032 Grm. HCN zum Versuche genommen wurden; in diesem Falle betrug die Verdünnung 1 : 312.500, und kann diese als die Grenze der Reaction angenommen werden.

Bei stärkerer Verdünnung wird die Reaction weniger sicher, da ich nur die Entstehung zum mindesten der bläulichgrünen Färbung für ein untrügliches Kennzeichen der Anwesenheit von Blausäure halte. Stellt man Controlversuche mit reinem Wasser an, so kann man allerdings noch geringere Blausäuremengen an der Gelbfärbung der Flüssigkeit erkennen, in ähnlicher Weise wie bei der Rhodanreaction.

Nach Link und Möckel,[1] welche vergleichende Untersuchungen über die Empfindlichkeit der Blausäurereactionen angestellt haben, liegt die Grenze für die Berlinerblaureaction bei einer Verdünnung von 1 : 50.000, für die Rhodanreaction bei 1 : 4,000.000.

---

[1] Z. f. a. Ch. 1878. XVII., 455.

Über die Anwendung des Natriumthiosulfats an Stelle des Schwefelwasserstoffgases im Gange der qualitativen chemischen Analyse.

Von **G. Vortmann.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

Zu wiederholten Malen wurde das Natriumthiosulfat als Ersatzmittel des Schwefelwasserstoffs empfohlen, theils zur Erkennung einzelner Metalle, theils auch zur gruppenweisen Ausfällung derselben in ähnlicher Weise, wie dies sonst durch Schwefelwasserstoffgas bewerkstelligt wird. So hat vor einigen Jahren A. Orlowsky[1] einen systematischen Gang ausgearbeitet mit Anwendung von Ammonium- oder Natriumthiosulfat; es ist jedoch nicht begreiflich, wie Orlowsky nach diesem Gange Analysen ausführen konnte, da in demselben einige Unrichtigkeiten vorkommen, welche wohl nicht auf Rechnung von Druckfehlern zu setzen sind, und auch das Verhalten der Metalle der Schwefelammoniumgruppe zu Natriumthiosulfat nicht gehörig berücksichtigt wurde. Orlowsky fällt z. B. als erste Gruppe Blei, Baryum, Strontium und Calcium durch gelindes Erwärmen der schwach sauren Lösung nach Zusatz von Ammoniumthiosulfat, wobei, nach seiner Angabe, die Sulfate der genannten Metalle niederfallen; er erwähnt aber nicht, dass hiebei auch Schwefelverbindungen anderer Metalle gebildet werden können, da manche derselben schon in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen mit Ammoniumthiosulfat sich bilden.

Seit mehreren Jahren bin ich mit Versuchen beschäftigt, einen systematischen Gang mit Anwendung von Natriumthiosulfat auszuarbeiten, wobei ich durchaus nicht der Ansicht bin, den Schwefelwasserstoff gänzlich aus der Liste der Reagentien zu

[1] Z. f. a. Ch. 1883, XXII, 357.

streichen. Der nachfolgend ausgearbeitete Gang soll nur den Zweck haben, die Anwendung des Schwefelwasserstoffs als Gas zu umgehen; die wässerige Lösung desselben aber ist ein so ausgezeichnetes Reagens, dass sie nicht entbehrt werden kann.

Die Vortheile der Methode sind folgende:

1. die Ausfällung der durch H_2S aus saurer Lösung fällbaren Metalle, mit Ausnahme des Cadmiums, geht schneller vor sich, als durch Schwefelwasserstoffgas;
2. die Practicanten brauchen ihren Arbeitsplatz nicht zu verlassen; es kann die Ausfällung auf dem Platze vorgenommen werden, da das entweichende Schwefeldioxyd sich nicht in unangenehmer Weise bemerkbar macht; im schlimmsten Falle ist die Ausfällung unter einem Abzuge vorzunehmen;
3. die Practicanten haben mit den Schwefelwasserstoffapparaten nichts mehr zu thun;
4. bei der Fällung mit Natriumthiosulfat nimmt die Menge der freien Säure in der Flüssigkeit ab, da diese durch das Natrium gebunden wird, während bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff Säure in Freiheit gesetzt wird.

Bei Anwendung des Natriumthiosulfats hat man geradeso wie beim Schwefelwasserstoffverfahren gewisse Vorsichtsmassregeln zu beobachten; aus stark saurer, concentrirter oder salpetersaurer Lösung erfolgt die Ausfällung der Metalle schwer, dagegen können aus neutraler Lösung auch Metalle der Schwefelammoniumgruppe mitgefällt werden. Da bei der Zersetzung der Thiosulfate mitunter Schwefelsäure entsteht, müssen die durch letztere fällbaren Metalle zunächst entfernt werden. Da die Fällung der durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Metalle mittelst Natriumthiosulfat vorgenommen wird, muss, falls solche zugegen sind, zur Prüfung auf Alkalien eine besondere Partie der Substanz verwendet werden. Es lassen sich die Metalle in folgende Gruppen eintheilen:

I. durch Salzsäure fällbare Metalle: Silber, Quecksilber (als Oxydul), Blei;

II. durch Schwefelsäure fällbare Metalle: Rest des Bleies, Baryum, Strontium, Calcium;

III. durch Natriumthiosulfat fällbar: Kupfer, Quecksilber (als Oxyd), Wismuth, Arsen, Antimon, Zinn;

IV. durch Schwefelammonium fällbar: Aluminium, Eisen, Chrom, Uran, Cobalt, Nickel, Mangan, Zink, Cadmium;

V. durch Ammoniumoxalat fällbar: Rest des Calciums;

VI. durch Natrium-, beziehungsweise Ammoniumphosphat fällbar: Magnesium;

VII. durch die genannten Reagentien nicht fällbar: Kalium, Natrium, Ammonium.

Bevor ich den analytischen Gang mittheile, will ich noch das Verhalten der Metallsalze zu Natriumthiosulfat in Kürze erörtern; ich beabsichtige, dasselbe ausführlicher zum Gegenstande einer besonderen Arbeit zu machen, die, wie ich hoffe, im Laufe dieses Jahres noch erscheinen dürfte, und will hier nur soviel erwähnen, als zum Verständniss des Ganges nöthig ist.

Die Thioschwefelsäure zerfällt bekanntlich, sowie sie durch stärkere Säuren aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt wird, nach folgender Gleichung:

$$H_2S_2O_3 = H_2S + SO_2 + O.$$

Diese Zersetzungsproducte wirken nun auf einander ein, so dass

$$H_2S + O = H_2O + S$$

bilden; ausserdem entsteht durch Einwirkung des Sauerstoffes auf noch unzersetzte Thioschwefelsäure Tetrathionsäure und bei gleichzeitiger Zersetzung von Schwefelwasserstoff auch Pentathionsäure; allerdings entsteht letztere auch bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf den Schwefelwasserstoff in der Flüssigkeit. Tetra- und Pentathionsäure sind stets in den Zersetzungsproducten der Thioschwefelsäure zu finden, Schwefelsäure jedoch nicht.

Ist nun gleichzeitig ein durch H_2S fällbares Metallsalz zugegen, so wird der Schwefelwasserstoff durch dieses gebunden, der frei werdende Sauerstoff hingegen oxydirt einen Theil der Thioschwefelsäure zu Tetrathionsäure; letztere ist im Filtrate von den Schwefelmetallen stets vorhanden. Bei der Fällung der Metalle bildet sich jedoch auch Schwefelsäure.

Manche Metalloxyde werden durch Natriumthiosulfat zu Oxydul reducirt (CuO, Fe_2O_3), wobei tetrathionsaures Natron entsteht, wie dies schon Oudemans u. A. gefunden haben. Stark

oxydirende Körper, wie Chromsäure, Übermangansäure bilden je nach Umständen viel Tetrathionsäure und wenig Schwefelsäure oder oxydiren die Thioschwefelsäure vollständig zu Schwefelsäure.

Verhalten des Natriumthiosulfats zu Metallsalzen.

1. Quecksilberoxydulsalze geben mit $Na_2S_2O_3$ sofort einen schwarzen Niederschlag; die Fällung ist vollständig.
2. Quecksilberoxydsalze werden aus saurer Lösung leicht und vollständig gefällt; der Niederschlag ist erst weiss, wird dann gelb, orangeroth, zuletzt beim Erwärmen schwarz.
3. Kupfersalze färben sich auf Zusatz von wenig $Na_2S_2O_3$ erst gelb, Überschuss des Reagens entfärbt die Flüssigkeit; beim Kochen der sauren Lösung ist die Fällung vollständig. Die gelbe und die farblose Lösung enthalten Doppelsalze des thioschwefelsauren Kupferoxyduls mit Natriumthiosulfat. Der beim Kochen entstehende schwarze Niederschlag ist ein Gemenge von Kupfersulfür und Schwefel.
4. Wismuthsalze werden vollständig gefällt; der Niederschlag ist braunschwarz und es erfolgt die Fällung etwas schwieriger, als bei den vorgenannten Metallen.
5. Silbersalze[1] werden ebenfalls vollständig gefällt,
6. Bleisalze dagegen schwieriger.
7. Cadmiumsalze werden aus saurer Lösung durch Natriumthiosulfat nicht gefällt; neutrale Lösungen geben einen geringen Niederschlag von Cadmiumsulfid.
8. Arsenige und Arsensäure werden aus saurer Lösung, erstere sehr leicht, letztere etwas schwieriger gefällt; die Fällungen sind vollständig.
9. Antimon wird aus saurer Lösung, wenn nicht zu viel freie Säure vorhanden ist, leicht und vollständig als orangerothes Sulfür gefällt; vortheilhaft ist es, die Flüssigkeit bei der Fällung mit Wasser zu verdünnen.
10. Zinn zeigt, wenn es als Oxydul vorhanden ist, ein eigenthümliches Verhalten; erwärmt man eine saure Zinchlorürlösung mit Natriumthiosulfat, so erfolgt zunächst keine

[1] Silber und Blei werden vor der Fällung mit $Na_2S_2O_3$ durch HCl und H_2SO_4 abgeschieden.

Fällung, es entweicht Schwefeldioxyd und erst nach einiger Zeit entsteht ein weisser, sich leicht absetzender Niederschlag. Indem ich von Zeit zu Zeit eine Probe der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser prüfte, gelang es mir nachzuweisen, dass die Bildung des Niederschlages stets dann erfolgte, wenn sämmtliches Zinnoxydul in Zinnoxyd übergegangen war; es hat in diesem Falle also eine Oxydation des Zinnoxyduls zu Zinnoxyd stattgefunden. Es ist demnach irrig, dass, wie H. Vohl[1] angibt, Zinnoxydsalze zuerst reducirt und dann gefällt werden, es findet gerade das Gegentheil statt.

Der weisse Niederschlag besteht aus Zinnsulfid und Zinnhydroxyd; denselben Niederschlag erhält man beim Kochen einer Zinnchloridlösung mit Natriumthiosulfat.

Die Fällung ist aus stark saurer Lösung unvollständig; sie wird vollständig, wenn man die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und ziemlich viel Natriumthiosulfat hinzufügt, damit die freie Säure durch das Natrium des letzteren neutralisirt werde.

11. Von den Metallen der Schwefelammoniumgruppe werden Chromoxyd, Aluminium- und Uranoxyd aus saurer Lösung nicht, aus neutraler theilweise gefällt; geringe Mengen dieser Körper findet man stets, wenn die Flüssigkeit nicht stark sauer war, in dem Niederschlag der Schwefelmetalle; von diesen drei Oxyden wird das Aluminiumoxyd am leichtesten, das Chromoxyd am schwersten aus neutraler Lösung gefällt; bei Gegenwart von Aluminiumoxyd reisst dieses stets auch Chromoxyd mit nieder.

12. Eisenoxydsalze färben sich mit Natriumthiosulfat vorübergehend violett und gehen in Oxydulsalze über, diese werden auch aus neutraler Lösung durch $Na_2S_2O_3$ nicht gefällt, nur bei Gegenwart von Aluminiumoxyd enthält der Niederschlag Spuren von Eisen.

13. Kobalt- und Nickelsalze werden aus saurer Lösung nicht gefällt; aus neutraler Lösung fallen nach langem Kochen die Metalle theilweise als Sulfide. Es ist mir bei zahlreichen Versuchsanalysen nie vorgekommen, dass der Niederschlag

[1] Ann. Chem. Pharm. 96, 240.

der Schwefelmetalle auch Kobalt- oder Nickelsulfid enthielt; es kann dieses nur geschehen, wenn ein grosser Überschuss von Natriumthiosulfat angewendet und sehr lange Zeit ($^1/_2$ Stunde) gekocht wird.

13. Mangan- und Zinksalze erleiden keine Veränderung.

Systematischer Gang der Analyse.

Es wird vorausgesetzt, dass die häufiger vorkommenden Metalle in Lösung sich befinden.

I. Man prüft einen Theil der Lösung mit verdünnter Salzsäure, und wenn diese einen Niederschlag erzeugt, versetzt man die Lösung mit Salzsäure, bis kein Niederschlag mehr entsteht und filtrirt ab.

Der Niederschlag kann Quecksilberchlorür, Silber- und Bleichlorid enthalten; man trennt diese Körper in üblicher Weise.

II. Das Filtrat von I prüft man mit verdünnter Schwefelsäure und fällt, falls ein Niederschlag entsteht, vollständig aus.

Der Niederschlag kann die Sulfate von Blei, Baryum, Strontium und Calcium enthalten.

Nach dem Auswaschen kocht man ihn mit einer concentrirten Natriumcarbonatlösung, wodurch Blei-, Strontium- und Calciumsulfat vollständig, Baryumsulfat spurenweise in Carbonate verwandelt werden. Man filtrirt ab, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus und übergiesst ihn auf dem Filter mit verdünnter Essigsäure.

a) Es lösen sich: Blei-, Strontium- und Calciumcarbonat (und die geringen Mengen Baryumcarbonat);

b) ungelöst bleibt Baryumsulfat.

Ad *a)* Die essigsaure Lösung versetzt man mit Kaliumbichromat; ein Niederschlag kann enthalten: Blei und Spuren von Baryum.

Um letztere nachzuweisen, filtrirt man ab, löst den Niederschlag in wenig Salzsäure, kocht nach Zusatz einiger Tropfen Alkohol und scheidet das Blei durch bleifreies Zink aus; im Filtrate vom Blei lässt sich das Baryum durch Gypswasser oder verdünnte Schwefelsäure nachweisen.

Die vom Bleichromat abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak versetzt, bis dieses vorwaltet und zum Sieden erhitzt; ein Niederschlag oder eine Trübung, besonders auf Zusatz von $^1/_4$ Vol. Weingeist, lässt Strontium[1] erkennen; im Filtrate vom Strontiumchromat kann Calcium mittelst Ammoniumoxalat aufgefunden werden (das Calcium kann selbstverständlich auch durch Kochen der Sulfate mit Wasser in der wässerigen Lösung nachgewiesen werden).

Ad *b)* Der aus Baryumsulfat bestehende Rückstand kann in üblicher Weise weiter geprüft werden.

III. Das Filtrat von II wird nun in der Proberöhre mit Natriumthiosulfatlösung (1 Th. kryst. Salz : 5 Th. Wasser) versetzt und gekocht. Entsteht nur eine weisse Schwefelausscheidung und schwimmt der Schwefel beim Kochen in Form hellgelber durchsichtiger Tröpfchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit, oder setzt er sich in Tröpfchenform an die Gefässwandungen an, so ist kein durch Natriumthiosulfat fällbares Metall zugegen. Entsteht aber ein gefärbter oder ein deutlich sichtbarer weisser, flockiger oder pulveriger Niederschlag, der diese Beschaffenheit auch beim Kochen beibehält, so ist die ganze Menge der Flüssigkeit, wie die Probe zu behandeln.

Um eine vollständige Fällung zu erzielen, muss man folgende Umstände berücksichtigen:

1. die Flüssigkeit darf nicht zu stark sauer sein; ist dies der Fall, so verdünne man sie mit Wasser;
2. die Flüssigkeit darf nicht viel freie Salpetersäure enthalten; hatte man beispielsweise Metalle in Salpetersäure gelöst, so verdampfe man im Wasserbade auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure;
3. man füge das Natriumthiosulfat in kleinen Antheilen hinzu, koche nach jedem Zusatz auf, lasse 2—3 Minuten kochen, dann den Niederschlag absitzen und prüfe nun

[1] Diese Methode führt rasch zum Ziele, doch leidet sie an dem Fehler, dass das Strontiumchromat nicht vollständig unlöslich ist, obwohl die Löslichkeit in einer ammoniakalischen Kaliumchromatlösung besonders bei Gegenwart $^1/_4$ Volums Weingeist sehr gering ist.

einen Theil der überstehenden Flüssigkeit im Proberöhrchen mit Natriumthiosulfat;

4. man achte darauf, dass nach dem Kochen stets eine geringe Menge freier Säure vorhanden sei und nicht unzersetztes Natriumthiosulfat; man erkennt die freie Säure daran, dass in der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit auf Zusatz einiger Tropfen Natriumthiosulfat eine weisse Schwefelausscheidung erfolgt. Ist Natriumthiosulfat im Überschuss vorhanden, so erzeugt in einer Probe der Lösung verdünnte Salzsäure eine Trübung.

Der durch Natriumthiosulfat erzeugte Niederschlag kann enthalten:

Quecksilber, Wismuth, Kupfer; ferner

Arsen, Antimon, Zinn als Schwefelmetalle, letzteres auch als Oxyd, möglicherweise auch

Cadmiumsulfid, Thonerde, Chromoxyd, Uranoxyd. Man digerirt ihn in der Wärme mit Schwefelammonium und filtrirt von einem etwa bleibenden Rückstande ab.

A. Der Niederschlag enthält:

Quecksilber, Wismuth, Kupfer, Cadmium, Aluminium, Chrom, Uran.

B. Die Lösung enthält:

Arsen, Antimon und Zinn.

Ad *A.* Man kocht den Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure und filtrirt ab.

a) Die Lösung wird mit Kalilauge im Überschuss, dann mit Natriumhypochlorit versetzt und gekocht.

In Lösung gehen: Aluminium als Oxyd und Chrom als Chromsäure; ersteres weist man mittelst Chlorammonium nach, letzteres mittelst Bleiacetat in der mit Essigsäure übersättigten Probe.

Ungelöst bleiben: Wismuth, Uran, Kupfer und Cadmium; man löst den Rückstand in Salzsäure auf und versetzt die Lösung mit

Ammoniak im Überschuss: die Lösung enthält Kupfer und Cadmium, welche auf gewöhnliche Weise nachgewiesen werden können; der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Ammoniumcarbonat und Ammoniak übersättigt; in Lösung bleibt Uran, gefällt wird Wismuth, welche beide noch in üblicher Weise näher untersucht werden können.

b) Der Niederschlag kann Quecksilber, möglicherweise auch etwas Zinnoxyd enthalten, welches vom Schwefelammonium nicht vollständig aufgelöst wurde. Man löst ihn in Königswasser und weist das Quecksilber mit Zinnchlorür, das Zinn, nach dessen Reduction zu Chlorür, mittest Quecksilberchlorid nach.

Ad *B*. Die Lösung des Schwefelarsens, Schwefelantimons und Schwefelzinns in Schwefelammonium wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und der Niederschlag nach einer der bekannten Methoden weiter untersucht.

IV. Das Filtrat von III wird mit Ammoniak, Chlorammonium und Schwefelammonium versetzt. Ein hiebei entstehender Niederschlag kann ausser den Metallen der Schwefelammoniumgruppe auch Cadmiumsulfid enthalten.

Behandelt man die Schwefelmetalle mit einem Gemenge gleicher Raumtheile verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure und Schwefelwasserstoffwasser, so bleibt nahezu sämmtliches Cadmiumsulfid beim Cobalt- und Nickelsulfür. Diese lassen sich durch gelindes Erwärmen des Niederschlages mit verdünnter Schwefelsäure trennen, wobei das Cadmium allein in Lösung geht und durch Schwefelwasserstoffwasser nachgewiesen werden kann. Es hat gar keine Schwierigkeit, das Cadmium neben Cobalt und Nickel nachzuweisen; letztere lassen sich von ersterem auch dadurch trennen, dass man die Lösung, welche möglicherweise alle drei Metalle enthält, mit Cyankalium im Überschuss und dann mit Schwefelammonium versetzt, wobei nur Cadmium als gelbes Sulfid gefällt wird.

Sollte bei der Behandlung der Schwefelmetalle mit verdünnter Salzsäure etwas Cadmium in Lösung gegangen sein, so wird es sich beim Zink finden, von dem es durch Kalilauge getrennt werden kann. Ist Mangan zugegen, so kann man dieses aus essigsaurer Lösung mittelst Natriumhypochlorit abscheiden und im Filtrate Zink von Cadmium trennen.

V. Das Filtrat von IV wird zur Zerstörung des überschüssigen Schwefelammoniums mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei die Flüssigkeit durch ausgeschiedenen Schwefel sich milchig trübt; sollte ein geringer Niederschlag entstehen, so ist dieser abzufiltriren und auf Zinn zu prüfen.

Nachdem man durch Eindampfen die Flüssigkeit concentrirt und vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt hat, übersättigt man mit Ammoniak und prüft mittelst Ammoniumoxalats nochmals auf Calcium und im Filtrate.

VI. Mit Ammonium- oder Natriumphosphat auf Magnesium.

VII. Die Prüfung auf Alkalien kann, falls kein durch Natriumthiosulfat fällbares Metall zugegen war, in gewohnter Weise geschehen. Anderenfalls muss man die Alkalien in einer besonderen Probe der ursprünglichen Substanz suchen, indem man diese mit Barytwasser im Überschuss kocht, filtrirt, aus dem Filtrate den überschüssigen Baryt mittelst Ammoniumcarbonat ausfällt, wieder filtrirt, das Filtrat eindampft und den Rückstand glüht; die Alkalien hinterbleiben hiebei in Form von Carbonaten, Chloriden oder Nitraten und können in üblicher Weise nachgewiesen werden.

Auf Ammoniak muss ebenfalls in einer besonderen Probe der ursprünglichen Substanz geprüft werden; zweckmässig verbindet man diese mit der Prüfung auf Kalium und Natrium.

Anmerkungen.

Beim Versetzen von Metallsalzen mit Natriumthiosulfatlösung finden mitunter charakteristische Farbenänderungen statt, welche einen Rückschluss auf das Vorhandensein einiger Metalle zulassen. Die wichtigsten Farbenänderungen sind folgende:

1. Die Lösung wird vorübergehend violett, dann blassgrün: Eisenoxydsalze.

2. Die Lösung wird intensiv gelb: Uransalze.
3. Eine grüne Lösung wird gelb oder farblos: Kupfersalze.
4. Eine grüne Lösung wird blassroth: Kupfer- und Kobaltsalze.
5. Eine blaugrüne Lösung wird gelbgrün: Nickel- und Kupfersalze.

Charakteristisch ist ferner das Verhalten von Kupfer- und Wismuthsalzen bei Gegenwart von Zinnchlorür; es erfolgt dann beim Erwärmen auf Zusatz von Natriumthiosulfat nicht sofort ein Niederschlag, sondern es entsteht eine klare, braune Flüssigkeit, die erst nach mehreren Minuten auf einmal gerinnt.

Bei genauen Analysen muss man auch darauf achten, dass möglicherweise in dem durch Natriumthiosulfat erzeugten Niederschlage auch Spuren von Silber sich noch vorfinden können, welche in üblicher Weise aufgefunden werden können.

Vorstehenden Gang habe ich in zahlreichen Versuchsanalysen erprobt; bei einiger Vorsicht und Aufmerksamkeit, welche ja auch beim Schwefelwasserstoffverfahren nothwendig sind, wird man stets zu richtigen Resultaten gelangen.

Preis des ganzen Heftes: 5 fl. 50 kr. = 11 RMk.

Berichtigung

zur Abhandlung Krieg v. Lichtenfels: Notiz über eine transcendente Minimalfläche. Sitzungsberichte XCIV. Band. II. Abth. pag. 50, 10. Zeile von oben

soll stehen: $\sqrt[3]{\cos\frac{2}{3}t}$ statt: $\sqrt{\cos\frac{2}{3}t}$.

Um den raschen Fortschritten der medicinischen Wissenschaften und dem grossen ärztlichen Lese-Publicum Rechnung zu tragen, hat die mathem.-naturwissenschaftliche Classe der kais. Akademie der Wissenschaften beschlossen, vom Jahrgange 1872 an die in ihren Sitzungsberichten veröffentlichten Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin in eine besondere Abtheilung zu vereinigen und in den Buchhandel zu bringen.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen daher vom Jahre 1872 (Band LXV) an in folgenden **drei** gesonderten **Abtheilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

I. Abtheilung: Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Botanik, Zoologie, Geologie und Paläontologie.

II. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

III. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, Postgasse 6) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden vom Jahre 1880 an noch in besonderen Heften unter dem Titel: „Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften" herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird wie bisher 8 Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIV. BAND. III. HEFT.

Jahrgang 1886. — October.

(Mit 11 Holzschnitten.)

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1887.

INHALT

des 3. Heftes October 1886 des XCIV. Bandes, II. Abtheilung der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 80 kr. = 3 RMk. 60 Pfg.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIV. Band. III. Heft.

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

XIX. SITZUNG VOM 7. OCTOBER 1886.

Der Vicepräsident der Akademie Herr Hofrath Stefan führt den Vorsitz und begrüsst die Classe bei ihrem Wiederzusammentritte nach den akademischen Ferien.

Der Vorsitzende gedenkt hierauf des Verlustes, welchen die Akademie durch den am 14. August l. J. erfolgten Tod des wirklichen Mitgliedes Herrn Prof. Dr. Bernhard Jülg in Innsbruck erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Ferner bringt der Vorsitzende zur Kenntniss, dass das Präsidium der Akademie dem Herrn Michel Eugène de Chevreul in Paris zum Eintritte in das zweite Jahrhundert seines an Ehren und Erfolgen reichen Lebenslaufes im Namen der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften als ihr Ehrenmitglied telegraphisch beglückwünscht hat.

Der Secretär legt den erschienenen IV. Theil der von der kaiserlichen Akademie herausgegebenen Publicationen über die österreichische Polarstation Jan Mayen vor, welcher die erste Abtheilung des II. Bandes dieses Werkes bildet und die „Polarlicht- und Spectralbeobachtungen", bearbeitet von dem k. k. Linienschiffslieutenant A. Bóbrik v. Boldva, mit 12 Tafeln und 69 Holzschnitten über Polarlichterscheinungen enthält.

Das k. k. Ministerium des Innern übermittelt die Tabellen über die in der Winterperiode 1885—1886 am Donaustrome beobachteten Eisverhältnisse.

Se. Excellenz der königl. Hawaii'sche Minister des Innern und Präsident des Gesundheitsamtes in Honolulu, Herr Walter Murray Gibson übermittelt die officiellen Berichte des genannten Amtes vom Jahre 1886, enthaltend fünf Publicationen über

den Charakter, die Ausbreitung und bisherige Behandlung der „Leprosis“, sowie der Präventivmassregeln der Hawaii'schen Regierung gegen die Verbreitung dieser Krankheit.

Das Organisations-Comité des Internationalen Congresses für Hygiene und Demographie setzt die kaiserliche Akademie mit Circularschreiben von dem Beschlusse in Kenntniss, dass der nächste VI. Congress gegen Ende September 1887 in Wien abgehalten werden wird und ladet die Akademie zur Förderung desselben durch Entsendung von Vertretern in dieses Comité ein.

Herr Dr. A. G. Nathorst, Director des botanisch-paläontologischen Reichsmuseums in Stockholm, dankt für seine Wahl zum ausländischen correspondirenden Mitgliede der Classe.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. Ludwig Boltzmann in Graz übersendet eine Abhandlung der Herren Prof. Dr. Albert v. Ettingshausen und stud. Walther Nernst: „Über das Hall'sche Phänomen.“

Ferner übersendet Herr Regierungsrath Boltzmann zwei für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlungen:

1. „Über die zum theoretischen Beweise des Avogadro'schen Gesetzes erforderlichen Voraussetzungen“.

2. „Zur Theorie des von Hall entdeckten elektromagnetischen Phänomens“.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über die Dichte des flüssigen Methans, sowie des verflüssigten Sauerstoffes“, von Herrn Prof. Dr. K. Olszewski in Krakau.

2. „Über gewisse Rotationen zwischen den Coëfficienten, durch welche eine Gleichung fünften Grades algebraisch auflösbar wird“, von Herrn Max Mandl in Wien.

Ferner legt der Secretär versiegelte Schreiben behufs Wahrung der Priorität vor, und zwar:

1. Von Herrn Dr. Julius Krueg in Oberdöbling, ohne Inhaltsangabe.

2. Von Herrn Richard Harkup in Krems, mit der Aufschrift: „Beschreibung meiner Erfindung, Hinterlader betreffend."

Das w. M. Herr Director E. Weiss bespricht die beiden letzten Kometen-Entdeckungen. Der eine dieser beiden Kometen wurde am 26. September von Herrn Finlay am Cap der guten Hoffnung, der zweite in den Morgenstunden des 6. October von Hartwig zu Bamberg aufgefunden.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Untersuchung von Herrn Dr. S. Zeisel: „Über das Colchicin". I. Abhandlung.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Dr. Constantin Freiherr v. Ettingshausen aus Graz überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Beiträge zur Kenntniss der Tertiärflora Australiens". II. Folge.

Zur Constitution des Cinchonins.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von Zd. H. Skraup.

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie XXI.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1886.)

In einer soeben veröffentlichten Abhandlung der Herren Bischoff und Rach über Hydropyrocinchonsäure[1] stellen diese Chemiker Constitutionsformeln des Chinins beziehlich Cinchonins auf, die mit bekannten Thatsachen in Widerspruch stehen, noch mehr aber mit solchen, welche ich in den letzten Jahren gelegentlich Untersuchung der syrupösen Oxydationsproducte von Cinchonin, Chinin etc. kennen gelernt habe.

Dieser und der weitere Umstand dass meine Arbeit so weit vorgeschritten ist, dass ein vorläufiger Abschluss wenigstens in kurzer Zeit möglich ist, veranlasst mich in gedrängtester Weise die Resultate derselben zu veröffentlichen.

Im Cinchoninsyrup sind ausser verschiedenen bisher in keinerlei Weise völlig rein erhaltenen Substanzen enthalten:

1. Eine Säure der Zusammensetzung $C_8H_{13}NO_4$ die ebenso amorph ist, wie alle ihre Salze. Dieselbe ist einbasisch, enthält aber noch ein zweites durch Säureradikale vertretbares Wasserstoffatom. Ob dieselbe eine Oxysäure ist, kann nicht mit Sicherheit behauptet werden, da Manches dafür spricht, dass sie die Carbonsäure einer secundären sauerstoffhaltigen Base ist. Sie liefert mit Zinkstaub destillirt, reichlich Pyridin neben geringen Mengen einer höher siedenden Base, anscheinend Äthylpyridin.

2. Eine Base der Formel $C_9H_{17}NO_2$, die schwierig rein darzustellen ist, die aber ein prächtig krystallisirendes Chlorhydrat,

[1] Ann. Chem. 234, 54.

gut krystallisirte Platin- und Goldsalze liefert. Die Base nimmt, mit Jodmethyl behandelt, zwei Methylreste auf, gibt mit salpetrigsaurem Kali behandelt, ein Nitrosoproduct, ist also secundärer Natur. Oxydationsmittel, wie Chromsäure und Salpetersäure, greifen sehr schwierig an, ebenso schmelzendes Ätzkali, was für eine ringförmige Anordnung der Kohlenstoffatome sprechen könnte. Mit Zinkstaub destillirt gibt sie blos Äthylpyridin, und weder Pyridin noch Chinolin. Das Äthylpyridin ist identisch mit dem von Wischnegradsky, Weidel und Hazura sowie Anderen untersuchten.

3. Eine Base der Formel C_9H_7NO die identisch mit dem Kynurin von Schmideberg und Kretschy und wahrscheinlich auch secundärer Natur ist.

4. Ein gleichfalls basisches amorphes Product, dessen Analysen am besten für die Formel $C_{13}H_{13}NO_2$ passen, dass ein Chinolinderivat und, wie ich vermuthe, durch Zerstörung des bisher fast noch unbekannten Theiles des Cinchoninmoleküls entstanden ist.

Nach Ablauf der Ferien werde ich über diese Beobachtungen eingehend berichten.

Notiz über die *m*-Chinolinbenzcarbonsäure.

Von **Zd. H. Skraup** und **Ph. Brunner.**

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie XX.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1886.)

Einige Zeit nach Veröffentlichung unserer Untersuchung[1] über die siebente Chinolincarbonsäure, die wir als Metaderivat erkannt haben, erschien eine Arbeit von M. Tortelli[2], nach welcher dieser Forscher unabhängig von uns dieselbe Säure vermittelst der Glycerinreaction aus α-Amidophtalsäure erhalten hat, welche Synthese ein neuerlicher Beweis der von uns auf anderem Wege entschiedenen Constitution der Säure ist.

Herr Tortelli hatte die Güte, uns auf seine Untersuchung durch Zumittlung eines Abdruckes derselben aufmerksam zu machen, wofür wir ihm bestens danken.

Wir haben noch eine dritte Bildungsweise der neuen Säure aufgefunden, die allerdings als Darstellungsmethode nicht anwendbar, aber von einem gewissen theoretischen Interesse ist.

Die Metachinolinbenzcarbonsäure entsteht neben der Anachinolinbenzcarbonsäure aus Metaamidobenzoesäure bei der Glycerinsynthese, aber in ausserordentlich kleiner Menge, so dass das Fehlschlagen der früheren einschlägigen Versuche von Schlosser und Skraup[3] leicht erklärbar ist. Sie sammelt sich beim Auskochen der rohen Carbonsäure mit Wasser und Essigsäure oder Ausfällen derselben aus kalischer und salzsaurer Lösung in den Mutterlaugen und Filtraten an und kann schliess-

---

1 Diese Monatshefte 1886, Aprilheft.

2 Rendiconti d. Acad. d. Lincei 1886, 523.

3 Diese Monatshefte 1881, 521.

lich mit Hilfe des charakteristischen Kupfersalzes leicht erkannt und von den letzten Resten der Ana-Säure befreit werden. Die erhaltene Säure ist zwar nicht analysirt worden, sie besass aber alle an anderer Stelle angegebenen Eigenschaften und zeigte auch den Schmelzpunkt 247.

Während also *m*-Amidotoluol bei der Glycerinreaction vorwiegend ein Chinolinderivat der *m*-Reihe, und jenes der Ana-Reihe nur untergeordnet liefert, verhält sich die *m*-Amidobenzoesäure gerade umgekehrt. Ist es gerade nicht überraschend, dass bei solchen Synthesen substituirende Gruppen bei gleicher Stellung je nach ihrer chemischen Natur von verschiedenem Einfluss sind, so ist die Erkennung desselben doch von einigem Interesse.

Über Wasserstoffentziehung mittelst Benzoylsuperoxyd.[1]

Von E. Lippmann.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium von E. Lippmann.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1886.)

Wenn eine Anlagerung von Sauerstoff an eine chemische Verbindung stattfindet, so nennen wir diesen Vorgang Oxydation. Aber auch Entziehung von Wasserstoff, Ersetzung desselben durch Sauerstoff und Bildung kohlenstoffärmerer Verbindungen, alle diese Veränderungen des Moleküls, welche oft von Abgabe von CO_2 begleitet sind, kennzeichnen Oxydationsvorgänge. So gehen z. B. die Alkohole der Fettreihe unter Verlust von 2H in die entsprechenden Aldehyde über und diese verbinden sich direkt mit Sauerstoff zu Fettsäuren. Bei den Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe wird gewöhnlich die Alkylgruppe in eine Carboxylgruppe umgesetzt, so z. B. entsteht aus Toluol, mittelst verdünnter Salpetersäure und Chromsäuregemisch, Benzoesäure, die isomeren Xytole werden in die entsprechenden Phtalsäuren überführt. Die Wahl des Oxydationsmittels ist oft von ausschlaggebender Bedeutung, so wird Metaxylol von verdünntem NO_3H nicht angegriffen, dagegen von Chromsäuregemisch zu Isophtalsäure oxydirt, während Paraxylol von ersterem Reagens in Paratoluylsäure und durch letzteres in Terephtalsäure umgewandelt wird.

Directe Abspaltung von Wasserstoff ist bei Körpern der aromatischen Reihe auf nasssem Wege bisher nicht gelungen, wohl aber auf trockenem. Leitet man Benzoldämpfe durch ein glühendes Rohr, so bildet sich unter Abspaltung von Wasserstoff Diphenyl[2]. Werden Benzol-, Toluol-, Benzyltoluoldämpfe über

[1] Nachfolgende Arbeit wurde mit Herrn A. Sonnenschein begonnen, mit Herrn F. Fleissner zu Ende geführt.

[2] Berthelot, Schultz, Ber. 9.

glühendes Bleioxyd geführt, so entstehen unter Wasserbildung Diphenyl, Stilben, Anthracen.[1] Ähnlich wird durch Überleiten eines Gemenges von Naphtalin mit $SnCl_4$ oder $SbCl_3$-Dämpfen durch ein glühendes Rohr Dinaphtyl gebildet.[2] Auch auf indirectem Wege wird das angestrebte Ziel erreicht. Durch entsprechende Bromirung werden Benzol, Toluol etc. in Monobromsubstitutionsproducte überführt, wo dann durch Behandlung mit Natrium die wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffe Diphenyl, Ditolyl resp. Dibenzyl etc. gewonnen werden können.

Da, wie aus dem Vorhergehenden folgt, eine Wasserstoffentziehung bei niedrigen Temperaturen meines Wissens nicht ausgeführt worden, so schien es interessant, das Verhalten von Benzol und seiner Homologen gegen Benzoylhyperoxyd[3] kennen zu lernen. Benzol wird weder in der Kälte noch in der Siedhitze von dem Hyperoxyd angegriffen; dasselbe löst sich in dem Kohlenwasserstoff und krystallisirt unverändert aus. Erhitzt man jedoch eine Benzollösung des Superoxyds im zugeschmolzenen Rohr bei 100—140° C., so färbt sich der Röhreninhalt nach 1—2 Stunden gelb. Beim Aufblasen des Rohres entweicht CO_2, welche man durch ein Natronkalkrohr absorbiren liess. Sämmtliches Superoxyd wird umgesetzt, wenn man hinreichend lange und hoch (140° C.) erhitzt hat. 0·6615 Grm. gaben 0·115 Grm. $CO_2 = 17·4\%$ CO_2, während die Gleichung

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix} \Big> O_2 = CO_2 + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5CO \end{matrix} \Big> O$$

18·2% CO_2 verlangt. Diese Zahl befindet sich in Übereinstimmung mit der Angabe von Brodie[4], der die Zersetzungsproducte des Benzoylhyperoxyds mit Sand gemengt, untersuchte. Indessen ist der Rückstand, wie auch Brodie bereits vermuthete, nicht einheitlicher Natur, wie Folgendes zeigt. Nachdem das Benzol abdestillirt,[5]

---

[1] Behr van Dorp., Ber. 6.

[2] Smith, Ber. 9.

[3] Durch Zufügen von Wasser zum Benzoylchlorid und nachherigem Zusatz von Baryumsuperoxydhydrat steigt die Ausbeute von Superoxyd von 50 auf 65%. (Sonnenschein).

[4] Poggend. Ann. 1864.

[5] Wir beschickten zu diesem Zwecke 10 Röhren à 5 Grm. Superoxyd und Überschuss von Benzol, die auf 140° C. erhitzt wurden.

zeigte der Kolbeninhalt harzartige Beschaffenheit. Es bleibt ein braunes, zähes Harz mit Benzoësäure, Benzoësäureanhydrid und etwas Diphenyl gemengt zurück. Man kocht einige Zeit mit verdünnter Natronlauge, bis die Lösung eine dauernde alkalische Reaction zeigt und destillirt das Diphenyl mit Wasserdampf. Es wurden leicht auf diese Weise blätterige Krystallmassen erhalten, die aus Alkohol umkrystallisirt, bei 71° C. schmolzen. Siedepunkt (i. D.) war 250° C.; mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung oxydirt erhielten wir Benzoësäure, womit Diphenyl wohl charakterisirt ist.

0·1398 Grm. gaben im Luftstrom verbrannt 0·4785 Grm. CO_2 und 0·0856 Grm. H_2O

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}$
C	93·34	93·5
H	6·94	6·49

Die Dampfdichte des Diphenyls wurde nach der Verdrängungsmethode von V. Meyer im Diphenylamindampf ausgeführt.

Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}$
5·65	5·34

Die Ausbeute an Diphenyl betrug 5—6% der theoretischen. Schon aus diesem Umstande konnte man den Schluss ziehen, dass, wenn überhaupt eine Oxydation vor sich gegangen, nur ein geringer Theil des Benzols oxydirt worden ist. Nachfolgender Versuch zeigte das Irrige selbst dieser Annahme. Trockenes Benzoylsuperoxyd mit ausgeglühtem Quarzsand gemengt, wurde langsam in ein erhitztes Rohr eingetragen, wobei vollständige ruhige Zersetzung stattfindet. Der Röhreninhalt wird mit Äther extrahirt, der Rückstand mit verdünnter Lauge gekocht und schliesslich mit Wasserdampf destillirt. Wir erhielten auf diese Weise dieselben blätterigen, bei 71°C. schmelzenden, bei 250°C. siedenden Krystallaggregate des Diphenyls. Das Diphenyl ist also ein regelmässig entstehendes Zersetzungsproduct des Benzoylsuperoxyds in der Wärme. Ein kleiner Theil der Substanz zerfällt nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix}\Big\rangle O_2 = C_{12}H_{10} + 2CO_2.$$

Das Benzol wird also nicht oxydirt, bei An- oder Abwesenheit dieser Verbindung entsteht immer Diphenyl. Da weder Brodie noch wir die Zusammensetzung des zurückbleibenden Harzes festgestellt haben, so bleibt die Gleichung, nach welcher die Zersetzung des Superoxyds in der Wärme vor sich geht, unbestimmt.

Oxydation des Toluols.

Das zu diesen Versuchen dienende Toluol zeigte den constanten Siedepunkt von 110° C. und war ein reines Präparat. 250 Grm. wurden in einem Kolben auf dem Wasserbad erhitzt und zu dieser Flüssigkeit langsam 100 Grm. Hyperoxyd eingetragen. Hierbei entweicht CO_2, und zwar 9—9·5%, also beträchtlich weniger, als beim Erhitzen des Superoxyds für sich.

Nach drei Stunden ist die Operation beendigt, da sich beim Erkalten des Toluols nichts mehr ausscheidet. Man destillirt dieses ab, kocht den breiigen Rückstand mit Natronlauge bei aufsteigendem Kühler, schüttelt mit Äther aus, verdunstet diesen und destillirt den hierbei erhaltenen Rückstand mit Wasserdampf, bis keine ölige Tropfen übergehen, was zwei bis drei Tage währt, da der Kohlenwasserstoff von dem Harze hartnäckig zurückgehalten wird. Das Destillat wird mit Äther ausgeschüttelt und destillirt. Hierbei steigt das Thermometer rasch auf 200°C., man fügt Natrium zum Kolbeninhalt und destillirt, wiederholt diese Operation viermal, bis der Kohlenwasserstoff keinen harzigen Rückstand hinterlässt. Zwischen 258—62° C. geht der grösste Theil der Flüssigkeit nach oftmaligen Fractioniren über. Dieselbe ist dann analysenrein, zeigt Lichtbrechungsvermögen, aromatischen Geruch und ein specifisches Gewicht von 1·0032 bei 18° C.

I. 0·144 Grm. gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·4912 Grm. CO_2 und 0·0854 Grm. H_2O.

II. 0·1398 Grm. gaben 0·478 Grm. CO_2 und 0·0834 Grm. H_2O.

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{14}H_{12}$	Berechnet für $C_{14}H_{14}$
C....	93·03	93·24	93·33	92·3
H....	6·65	6·63	6·67	7·7

Dampfdichte. 0·128 Grm. Substanz verdrängten bei 10° C. und 752 Mm. Barometerstand 17·5 CC. Luft. Hieraus berechnet sich die Dampfdichte:

	Theorie für $C_{14}H_{12}$
D....6·0	6·2

Das Toluol wird also nach folgender Gleichung oxydirt:

$$2C_7H_8 + 2\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\Big>O_2 = 2H_2O + C_{14}H_{12} + 2\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\Big>O.$$

Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{14}H_{12}$ sind mehrere bekannt. z. B. $\begin{matrix}C_6H_5—CH\\ \| \\ C_6H_5—CH\end{matrix}$ Stilben und $(C_6H_5)_2C = CH_2$ Diphenyläthylen; mit beiden Substanzen ist unsere Verbindung nur isomer. Da unser Kohlenwasserstoff sich weder mit Brom noch mit Chlor verbindet, so ist es unstatthaft, in seiner Formel eine doppelte Bindung anzunehmen, wesshalb auch die Formel $\begin{matrix}C_6H_5—C=C_6H_4\\ | \\ CH_3\end{matrix}$ hier nicht weiter in Betracht kommt.

Wie wir später sehen werden, gibt die Substanz mit Chromsäuregemisch gekocht Benzoësäure, in Folge dessen entfällt auch die Formel eines Ditolylens $\begin{matrix}C_6H_4—CH_2\\ | \quad\quad | \\ C_6H_4—CH_2\end{matrix}$ und es bleibt nur als wahrscheinlichste Formel die eines Benzylidentolylens oder Benzylidenphenylenmethans eines Homologen des Fluorens, $\begin{matrix}C_7H_6\\ | \\ C_6H_4\end{matrix}\Big>CH_2$ übrig. Hiernach wären 2H aus einem Methylrest, die anderen 2H theils aus dem Benzolkern, theils aus der zweiten Methylgruppe ausgetreten.

Oxydation. 10 Theile Kohlenwasserstoff wurden nach einer Vorschrift von Beilstein[1] mit $40 Ka_2Cr_2O_7$ und 55 Theilen SO_4H_2

[1] Beilstein, Ann. 133.

mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Nach zwei Tagen war noch eine erhebliche Menge des Kohlenwasserstoffes unverändert zurückgeblieben, es wurden noch 20 Theile Kaliumbichromat und 27 Theile Schwefelsäure zugefügt und noch 12 Stunden gekocht, bis die Menge unveränderter Substanz geringfügig war. Der Kolbeninhalt hatte schön grüne Farbe angenommen, während grosse Mengen von CO_2 entwichen. Schliesslich wurde der unverändert gebliebene Kohlenwasserstoff durch Destillation mit Wasserdampf wieder gewonnen. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit hatten sich grüne, bröcklige, amorphe Massen abgeschieden, deren Menge jedoch gering war. Durch Kochen mit verdünnter Natronlauge wurde das Chromoxyd gefällt und die Säure an Natron gebunden. Als die alkalische Lösung angesäuert, erhielt man die Säure in kleinen Nädelchen, welche in kochendem Wasser schwer löslich waren, und auf diese Weise durch Auskochen von der sie begleitenten Benzoësäure leicht getrennt werden konnten. Sie schmolzen nicht, sondern verkohlten gegen 250° C. Ihr Silbersalz war weiss, käsig, lichtbeständig, in Wasser schwer löslich. Die Analyse dieser Säure, sowie ihres Silbersalzes erwiesen, dass die Substanz noch nicht in reinem Zustand erhalten worden war, leider war die Menge der so erhaltenen Säure so geringfügig, dass an weitere Reinigung nicht zu denken war. In der Mutterlauge konnten nun leicht grosse Mengen Benzoësäure durch den Schmelzpunkt 120—21°C., sowie durch die Elementaranalyse nachgewiesen werden.

Oxydation des Xylols.

Das zu unseren Versuchen dienende Metaxylol war von Kahlbaum bezogen und zeigte den constanten Siedepunkt 140—41° C. (uncorr.). Es wurde am Wasserbade erwärmt und die entsprechende Menge Hyperoxyd langsam eingetragen und dafür gesorgt, dass stets ein grosser Überschuss Xylol vorhanden war. Die Zersetzung erfolgt lebhaft ebenfalls unter CO_2-Entwicklung. Arbeitet man mit 200 Grm. Superoxyd, so ist die Einwirkung nach fünf Stunden vollendet. Die Flüssigkeit hat sich mittlerweile gelblich gefärbt und lässt beim Erkalten kein Superoxyd ausscheiden. Das Xylol wird abdestillirt, bei dieser

Destillation gehen auch grössere Wassermengen über, die, da die verwendeten Producte in vollkommen getrocknetem Zustande verwendet wurden, bei der Einwirkung selbst entstehen mussten. Schliesslich scheidet sich im Kolbenrückstand Harz, gemengt mit Benzoësäure, Benzoësäureanhydrid und Kohlenwasserstoff, aus. Dieses Gemenge wird genau wie oben angegeben, mit verdünnter Lauge gekocht und schliesslich mit Wasserdampf destillirt. Die Ausbeute an diesem Kohlenwasserstoff ist eine bei weitem geringere, als jene bei der Oxydation des Toluols. Das noch Wasser, überschüssiges Xylol und den neuen Kohlenwasserstoff enthaltende Destillat wird mit Äther wiederholt ausgeschüttelt und der ätherische Auszug gut getrocknet. Bei der Destillation steigt das Thermometer rasch über 200° C., der Kolbeninhalt wird vier- bis fünfmal über Natrium rectificirt. Trotz dieser Vorsichtsmassregel enthält der so erhaltene Kohlenwasserstoff, wie die Analyse zeigte, noch 2% Sauerstoff. Um diesen zu entfernen, wurde der Kohlenwasserstoff wiederholt stundenlang über Natrium bei aufsteigenden Kühlen digerirt. Hierbei schieden sich schwarze, harzartige Massen aus, die das geschmolzene Natrium umhüllten. Schliesslich wurde der bei 260—70° C. siedende Antheil isolirt und als analysenrein gefunden.

I. 0·1131 Grm. gaben 0·3819 Grm. CO_2 und 0·0782 Grm. H_2O.

II. 0·1051 Grm. gaben 0·3540 Grm. CO_2 und 0·0732 Grm. H_2O.

III. 0·1383 Grm.[1] gaben 0·4665 Grm. CO_2 und 0·0951 Grm. H_2O.

	Gefunden			Berechnet für	
	I	II	III	$C_{16}H_{16}$	$C_{16}H_{18}$
C....	92·09	91·9	91·98	92·3	91·43
H....	7·68	7·75	7·64	7·7	8·57

$$2C_8H_{10} + 2\,\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\Big\rangle O_2 = 2\,\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\Big\rangle O + 2H_2O + C_{16}H_{16}$$

[1] Diese Analyse rührt von Material anderer Darstellung her.

Diese Formel wurde auch durch die Dampfdichte bestätigt. Dieselbe wurde nach dem Verdrängungsverfahren von V. Meyer im Diphenylamindampf ausgeführt.

0·1439 Grm. Substanz verdrängten bei 18° C. und 750·5 Mm. Barometerstand 17·4 CC. Luft.

Daraus berechnet sich die Dampfschichte:

	Theorie für $C_{16}H_{16}$
D....7·1	7·2

Da dieser Kohlenwasserstoff 4H ärmer als Dixylyl, isomer mit den bekannten Ditolyläthylen und Dimelhylstilben ist, so schlagen wir vor, ihn Dixylylen zu nennen. Er bildet ein lichtbrechendes Liquidum, leichter denn Wasser, seine Dichte war bei 22° C. 0·9984.

Da die Ausbeute dieser Substanz bei weitem spärlicher war, als jene des Benzylidenphenylenmethans, so konnten wir wegen Mangel an Kohlenwasserstoff weder seine Oxydation ausführen, noch weitere Derivate darstellen und in Folge dessen auch keinen Einblick in seine Struktur gewinnen.

Über die Elektrolyse organischer Substanzen.

Von **J. Habermann.**

II. Abhandlung.

(Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule in Brünn.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1886.)

In der Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe vom 14. April 1880 habe ich eine Abhandlung „Über die Elektrolyse organischer Substanzen in wässeriger Lösung“ vorgelegt, welche in dem LXXXI. Bande der Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie erschienen ist.

In dieser Publication sind das Programm für in Aussicht genommene Untersuchungen, sowie die Resultate vorläufiger Versuche niedergelegt, welche sich auf die Zersetzung von wässerigen Lösungen des Kaliumacetates durch den galvanischen Strom unter Einhaltung eines eigenthümlichen elektrolytischen Verfahrens beziehen. Die Aufgabe, welche ich mir in jener ersten Abhandlung gestellt habe, ist: in erster Reihe den Einfluss des Lösungsmittels auf den Verlauf der Elektrolyse zu studiren, um sodann, wenn möglich, an der Hand der gemachten Wahrnehmungen einige der Anschauungen zu prüfen, welche im Laufe der Zeit über den Zusammenhang der bei der Elektrolyse organischer Substanzen beobachteten Erscheinungen entwickelt wurden.

An der Lösung dieses Problems habe ich seither mit mehrfachen Unterbrechungen gearbeitet und die in der ersten Abhandlung mitgetheilten Wahrnehmungen dadurch zu controliren versucht, dass ich das dort beschriebene Verfahren auf verschiedene andere, im Wasser gelöste Substanzen ausdehnte. Über die hiebei erzielten Resultate, welche sich auf Ammoniumacetat, Phenolnatrium, Pikrinsäure und Natriumpikrat beziehen, hoffe ich demnächst berichten zu können.

Heute will ich Beobachtungen mittheilen, welche sich auf eine als Lösungsmittel vielfach verwendete Substanz, den Äthylalkohol und einige seiner Homologen, erstrecken, deren elektrolytisches Verhalten ich unter Einhaltung verschiedener Versuchsbedingungen studirt habe.

Über diesen Gegenstand liegen aus einer früheren Periode der organischen Chemie Untersuchungen von O. Connel, Lüdersdorff, Döbereiner und Anderen vor, während darauf bezügliche Arbeiten aus der neueren Zeit gänzlich fehlen.

Von den vorstehend genannten Arbeiten muss ich diejenigen O. Connel's, welche in den Jahren 1835 und 1842 erschienen sind,[1] besonders erwähnen, weil seine Experimente sowohl in der Grundlage, wie auch in den Resultaten mehrfach grosse Übereinstimmung mit denjenigen zeigen, die ich selbst ausgeführt habe und in der Folge beschreiben will.

O. Connel verwendete bei seinen Versuchen über gebrannten Kalk entwässerten Alkohol (spec. Gew. 0·7928 bei 62·5° F.), sowie solchen vom spec. Gew. 0·802 und zwar für sich, sowie mit Zusätzen von kleinen Quantitäten von Ätzkali, Chlorcalcium, Borsäure etc. Nicht unerwähnt darf bleiben, dass von ihm bei den Schlussexperimenten das Kalium in Metallform dem mit gebranntem Kalk entwässerten Alkohol einverleibt wurde.

Die von O. Connel mitgetheilten Beobachtungen lassen sich dahin zusammenfassen, dass sich aus dem absoluten Alkohol unter der Einwirkung kräftiger, galvanischer Ströme am negativen Pole Wasserstoff entwickelt, während sich am positiven Pole in der Regel keine Gasentwicklung zeigt; dass die galvanische Einwirkung bedeutend gekräftigt wird, wenn der Alkohol kleine Mengen an Kali enthält; dass schon ein Kalizusatz von $^1/_{10000}$ entschiedenen Einfluss äussert, dass der Alkohol einen besonderen ätherischen Geruch und bei Kalizusatz eine röthliche Farbe annimmt und sich aus der so veränderten Lösung eine gelbe, harzige Substanz abscheiden lässt. Ähnliches beobachtete O. Connel bei Zusatz von Jodkalium, Chlorcalcium etc. und die

---

[1] Journ. f. pr. Ch. 5. 168 u. Bd. 25, 275.

Wahrnehmungen über die Wirkung des galvanischen Stromes auf die gelösten Substanzen (Kali, Chlorcalcium, Jodkalium etc.) veranlassen ihn, das folgende Gesetz auszusprechen: „Wenn Auflösungen von primären Verbindungen in Wasser oder Flüssigkeiten, wie Alkohol und Holzgeist, zu deren Bestandtheilen das Wasser als solches gehört, einer Volta'schen Einwirkung ausgesetzt werden, so wird das Aufgelöste nicht direct von dem Strome zersetzt, sondern blos das im Lösungsmittel enthaltene Wasser.“

Zum besseren Verständniss dieses Gesetzes glaube ich daran erinnern zu dürfen, dass nach der Auffassung Connel's, welche der Auffassung seiner Zeit völlig entspricht, der Alkohol, wie die anderen Oxydhydrate, das Wasser fertig gebildet enthält. Es geht dies aus dem Schlusssatze seiner ersten Abhandlung mit ausserordentlicher Schärfe hervor, denn er sagt: „Es scheint mir, als könnte man vernünftigerweise nicht länger daran zweifeln, dass die vorstehenden Untersuchungen einen Experimentalbeweis von der Gegenwart des Wassers als eines Bestandtheiles in absolutem Alkohol und seiner Abwesenheit im Äther darbieten.“

Unsere heutigen Kenntnisse erlauben uns nicht, dieser Ansicht beizustimmen und mit Rücksicht hierauf wird es nicht gewagt sein zu sagen, dass die Untersuchungen Connel's allein schon den Beweis dafür erbringen, dass die Auffassung unrichtig ist, dass in Lösungen das Wasser stets allein directe Zersetzung erfährt und dass in Lösungen alle anderen Veränderungen Folgewirkungen sind.

In dem Folgenden werde ich das Unhaltbare dieser Anschauungen darthun und den experimentellen Nachweis dafür erbringen, dass in Lösungen nicht allein das Wasser, sondern auch andere Flüssigkeiten, die als Lösungsmittel erscheinen, sowie das Gelöste selbst durch den galvanischen Strom unmittelbar Zersetzung erleiden.

Die Mittheilungen, welche ich in diesem Sinne heute zu machen gedenke, beziehen sich erstens auf den Äthylalkohol bei Gegenwart von Schwefelsäure, respective von Natrium und zweitens auf Lösungen von essigsaurem Kali in Methylalkohol, Äthylalkohol, Propyl- und Butylalkohol.

Bevor ich zur Besprechung der einzelnen Versuche und Beobachtungen übergehe, sei es mir gestattet, Einiges über die Hilfsmittel zu sagen, welche mir bei meinen Studien zur Verfügung standen.

Zur Erzeugung des galvanischen Stromes konnte ich benützen:

1. Eine Noë'sche Thermosäule von 120 Thermoelementen.
2. Eine Smee'sche Tauchbatterie von 16 grossen Elementen.
3. Eine dynamo-elektrische Maschine, welche durch eine einpferdige Gaskraftmaschine betrieben wird.

Um Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Leistungsfähigkeit dieser Apparate zu bieten, führe ich an, dass man mit Hilfe der stark benützten Thermosäule auch heute noch in einer mit zehnfach verdünnter Schwefelsäure beschickten Bunsen'schen Zersetzungszelle (Bunsen, gasometrische Methoden, 2. Aufl. S. 77) in der Minute 8·5 CC. Knallgass zu entwickeln vermag, während die Smee'sche Batterie nach mehrtägigem Gebrauch 40 CC. und die dynamo-elektrische Maschine 128 CC. Knallgas in derselben Zeit liefert.

Zur Zersetzung habe ich die elektrolytischen Apparate von A. W. Hofmann, Bunsen etc. theils in ihrer ursprünglichen Form, theils in mannigfacher Nachbildung verwendet. Neben der Hofmann'schen Zersetzungszelle, die wegen ihres grossen Widerstandes nur zur Verwendung kam, wenn die gasförmigen Zersetzungsproducte getrennt aufgefangen werden sollten, habe ich hauptsächlich die Bunsen'sche Vorrichtung in den gewöhnlichen Dimensionen und zwei Nachbildungen derselben mit Platinplatten von 3 Ctm. Breite und 6 Ctm. Länge und 5 Ctm. Breite und 13 Ctm. Länge benützt.

In Bezug auf die in Verwendung gezogenen Materialien will ich sagen, dass der Äthylalkohol aus käuflichem absoluten Alkohol stets nach der Methode von Erlenmeyer, also mittelst gebranntem Kalk dargestellt wurde, während von den anderen Alkoholen Producte in Gebrauch genommen wurden, die von der Firma H. Trommsdorf bezogen und durch einmaliges fractionirtes Destilliren gereinigt worden waren. Die Erfahrung hatte diese Reinigung als völlig ausreichend erwiesen.

Das in Verwendung gebrachte essigsaure Kali war Kalium aceticum purissimum, welches, bevor es mit den Lösungsmitteln in Berührung kam, durch andauerndes Erhitzen bis 140° oder auch bis zum Schmelzen entwässert worden war.

Das Natrium kam in blanken, mit absolutem Alkohol gewaschenen Metallstücken zur Anwendung, während von Säuren ausschliesslich die chemisch reine Schwefelsäure des Handels gebraucht wurde.

Zur Herstellung der Auflösungen wurde, wenigstens bei den grundlegenden Versuchen mit Kaliumacetat und Äthylalkohol, ein Apparat benützt, welcher es ermöglichte, das vollständig entwässerte Lösungsmittel mit der zu lösenden, völlig wasserfreien Substanz in Berührung zu bringen und die gesättigte Lösung in die Zersetzungszelle zu schaffen, ohne der feuchten Luft den Zutritt zu gestatten. Ich komme auf diesen, aus den gewöhnlichen Hilfsmitteln des chemischen Laboratoriums zusammengestellten Apparat bei Besprechung der betreffenden Versuche zurück.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen sei es mir gestattet, auf die einzelnen Versuche einzugehen.

A. Äthylalkohol und Schwefelsäure.

Versuch 1. 90 CC. Äthylalkohol wurden allmälig unter guter Kühlung mit 10 CC. Schwefelsäure versetzt und auf die farblose Flüssigkeit, nachdem sie die Zimmertemperatur vollständig angenommen hatte, in dem Hofmann'schen elektrolytischen Apparat der, mittelst der Smee'schen Batterie, erzeugte Strom zur Einwirkung gebracht.

Die Dauer der Einwirkung betrug ohne Unterbrechung sechs Tage. Schon vom ersten Augenblick an entwickelte sich am negativen Pol ein farbloses Glas in nicht sehr reichlicher Menge, während an der positiven Elektrode erst gegen das Ende des Versuches eine kaum spurenweise Gasentwicklung wahrgenommen werden konnte. Gleichzeitig fand eine sehr deutlich wahrnehmbare Senkung des Flüssigkeitsspiegels in dem, den positiven Pol tragenden Rohrschenkel und eine Hebung an der anderen Elektrode statt, obwohl die Hähne beider Schenkel während der

ganzen Dauer des Versuches geöffnet blieben. Bei einem ähnlichen Versuche in einer gewöhnlichen U-förmigen Röhre konnte der Niveauunterschied auf 16 Ctm. gesteigert werden.

Die Flüssigkeit färbt sich am positiven Pole allmälig braun, und es kann ein Abfliessen derselben von diesem nach den tieferen Theilen des Apparates deutlich wahrgenommen werden. Bei fortdauernder Einwirkung des Stromes wird die specifisch schwerere Flüssigkeit ganz schwarz und sondert beim Verdünnen mit Wasser nicht unerhebliche Mengen eines dunkelbraunen, in Alkohol wieder löslichen Harzes ab, welches wenigstens zum Theile in Äther mit braungelber Farbe löslich ist. Das über Wasser wiederholt aufgefangene Gas ist farblos und mit farbloser Flamme brennbar.

Versuch 2. 200 CC. wasserfreien Alkohols wurden mit 10 CC. Schwefelsäure unter Einhaltung der beim ersten Versuche angegebenen Verhältnisse gemischt und die Flüssigkeit in einer aus einer sehr weiten Glasröhre bestehenden, lothrecht gestellten Zersetzungszelle, deren Elektroden aus gewelltem Platinblech bestanden und über einander angeordnet waren, der Einwirkung eines mit acht Smee'schen Elementen erzeugten Stromes ausgesetzt. Hiebei bildete die tiefer liegende Elektrode die positive. An derselben kann, wenigstens so lange die Flüssigkeit farblos erscheint, keinerlei Gasentwicklung wahrgenommen werden, während sich an der negativen Elektrode von allem Anfang an ein farbloses Gas in reichlicher Menge entwickelt, welches über Wasser aufgefangen und angezündet mit nichtleuchtender Flamme brennt, und dessen Menge in der vierten Stunde der Versuchszeit 30 CC. betrug. Die Gasentwickelung wurde allmälig schwächer, so dass in den zweiten 24 Stunden nur noch 100 CC. Gas erhalten wurden. Nachdem hierauf noch die anderen acht Elemente der Batterie herangezogen wurden, entwickelten sich in der ersten Stunde nahe an 50 und in den folgenden drei Stunden weitere 100 CC. Gas. Auch bei dieser Anordnung des Versuches konnte eine Entmischung der Flüssigkeit nach verschiedener Dichte und Färbung des am positiven Pole angesammelten schweren Antheiles wahrgenommen werden. Die Färbung trat indessen erheblich später ein und war viel weniger intensiv. Neben dem weingeistigen, kann schon deutlich der Aldehydgeruch wahrgenommen werden.

Die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und aus einem Kochkolben mit aufgesetzter Fractionirungsröhre destillirt, liefert ein farbloses Destillat, dessen erste Antheile sehr intensiv nach Aldehyd riechen und mit ammoniakalischer Silberlösung die Aldehydreaction kräftig zeigen.

In den späteren Antheilen des Destillates macht sich der Geruch nach Essigäther bemerkbar, während in dem mehr als zwei Drittel des ursprünglichen Flüssigkeitsvolumens betragenden Destillationsrückstand ausser einer kleinen Menge harziger Flocken Äthylschwefelsäure nachgewiesen werden konnte.

Versuch 3. 50 CC. Alkohol wurden mit 3 CC. Schwefelsäure gemischt und das in der Bunsen'schen Zersetzungszelle mittelst der Smee'schen Batterie entwickelte Gas in geeigneten Vorrichtungen mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und in einem Wägekölbchen, dessen Mündung nach abwärts gerichtet und durch einen zweimal durchbohrten Pfropf geschlossen war, aufgefangen.

In den zwei Bohrungen des Pfropfes waren das tief in das Innere des Kölbchens ragende Gaszuleitungsrohr und das über dem Pfropf abbrechende Gasableitungsröhrchen dicht eingefügt. Das letztere Röhrchen war gegen die äussere Luft durch Schwefelsäure hydraulisch abgesperrt. Durch vielstündiges Durchleiten des elektrolytisch entwickelten Gases wurde die Luft aus dem Kölbchen verdrängt, die Dichte des Gases durch Wägung bestimmt, hierauf das Durchleiten des Gases neuerlich durch mehrere Stunden fortgesetzt, gewogen, etc.

Die folgende Zusammenstellung gibt unter Mittheilung der Zeit, welche zur Verdrängung der Luft erforderlich war, oder während der durch das bereits gewogene Kölbchen das Gas neuerlich durchgeleitet wurde, eine Übersicht der erzielten Resultate:

a) 13 Stunden nach Beginn des Versuches wurde erhalten die Dichte . . . . 0·1632,

b) nach weiteren 6 Stunden . . . . 0·1774,

c) „ „ 16 „ . . . . 0·1784,

d) (das Gas wurde in dem mit Quecksilber gefüllten Ballon aufgefangen) Dichte . . . . 0·1347.

Bei einer zweiten Reihe von Dichtenbestimmungen wurde ein Gemisch von 50 CC. Alkohol und $2^1/_2$ CC. Schwefelsäure verwendet, das Gas mittelst einer gesättigten Lösung von saurem, schwefligsaurem Natron und mit Wasser gewaschen, mittelst zweier Chlorcalciumröhren getrocknet und die Dichte durch die Ausströmungsgeschwindigkeit mit Hilfe des Bunsen'schen Apparates bestimmt.

Hiebei wurden unter Einhaltung von Verhältnissen, die den früher angegebenen ähnlich waren, die folgenden Werthe erhalten:

a) . . . 0·1013,
b) . . . 0·1125,
c) . . . 0·1184,
d) . . . 0·2046.

Endlich wurde bei einem besonderen Versuche mittelst Wägung die Dichte 0·098 erhalten.

Durch diese Beobachtungen erscheint dargethan, dass das an der negativen Elektrode sich entwickelnde Gas im Wesentlichen aus Wasserstoff besteht, welchem geringe Mengen anderer Gase beigemengt sind.

Eine dieser Beimengungen ist sicherlich Kohlensäure, welche indessen nur spurenweise auftritt.

Die Natur der anderen, secundären, gasförmigen Zersetzungsproducte wurde nicht ermittelt.

Die vorstehend mitgetheilten Wahrnehmungen lassen sich in Folgendem zusammenfassen:

1. In einem Gemisch von wasserfreiem Alkohol mit wechselnden Mengen von Schwefelsäure wird durch den galvanischen Strom allein an der negativen Elektrode Gas entwickelt. Dieses Gas ist nach seinen Eigenschaften Wasserstoff mit kleinen Beimengungen anderer Gase, die sich bei fortdauernder Einwirkung des Stromes infolge secundärer Vorgänge entwickeln.

2. Die elektrolysirte Flüssigkeit enthält neben reichen Mengen von unverändertem Alkohol hauptsächlich Acetaldehyd und bei lange fortgesetzter Elektrolyse eine dem Aldehydharze ähnliche Substanz neben Äthylschwefelsäure.

Diese Thatsachen könnten ihren einfachsten Ausdruck in der folgenden Gleichung finden:

$$C_2H_6O = C_2H_4O + H_2,$$

womit gesagt wäre, dass der Alkohol unter den angeführten Umständen durch den galvanischen Strom unmittelbar in Aldehyd übergeführt werde, also unmittelbare Zersetzung erfährt.

Dagegen lässt sich indessen einwenden, dass durch die Bildung von Äthylschwefelsäure, welche beim Zusammenmischen von Alkohol und Schwefelsäure selbstredend erfolgen muss und deren Vorhandensein in der elektrolysirten Flüssigkeit nachgewiesen wurde, auch die Anwesenheit von Wasser selbstverständlich erscheint im Sinne der Gleichung:

$$C_2H_6O + SO_4H_2 = SO_4 \left\{ \begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix} \right. + H_2O.$$

Darnach aber könnte das Auftreten von Aldehyd im Sinne der herrschenden Anschauungen immer noch eine Folgewirkung des galvanisch zersetzten Wassers sein, so dass die zur Bildung von Aldehyd führenden Vorgänge in den Gleichungen:

$$H_2O = H_2 + O$$
$$C_2H_6O + O = C_2H_4O + H_2O$$

ihren Ausdruck fänden, wobei besonders darauf hingewiesen werden muss, dass die ursprünglich durch die Bildung von Ätherschwefelsäure in die Flüssigkeit gebrachte geringe Wassermenge fortdauernd regenerirt wird und in dem letzteren Vorgange die Erklärung für die fortdauernde reichliche Entwicklung von Wasserstoff unter der Annahme gefunden werden kann, dass die Aldehydbildung bei der Elektrolyse sich als secundärer Process vollzieht.

Lässt sich aus den im Vorstehenden mitgetheilten Beobachtungen kein Urtheil darüber gewinnen, ob die Veränderungen, die der Alkohol unter der Einwirkung des galvanischen Stromes erleidet, unmittelbare oder mittelbare sind, so glaube ich, dass die bei der Elektrolyse von alkalihaltigem Alkohol gemachten

Wahrnehmungen geeignet sind, einiges Licht über den Vorgang zu verbreiten und ich will über die in dieser Richtung angestellten Versuche zunächst berichten.

B. Äthylalkohol und Natriumäthylat.

Versuch 4. In 100 CC. Alkohol wurden drei erbsengrosse Stückchen sorgfältig gereinigtes Natrium bei Luftabschluss unter fortdauernder Kühlung gelöst und die Lösung in der Bunsen'schen Zersetzungszelle der Einwirkung eines mit acht Smee'schen Elementen erzeugten galvanischen Stromes ausgesetzt. Nach Schluss des Stromkreises begann am negativen Pole reichliche Gasentwicklung, während dergleichen an der positiven Elektrode nicht wahrgenommen wurde. Die Flüssigkeit begann sich namentlich um die positive Elektrode und durch Abfliessen von dieser in den tieferen Theilen der Zelle goldgelb zu färben. Bei fortdauernder einseitiger Gasentwicklung wurde die Farbe der Lösung immer dunkler und nahm allmälig den Ton einer concentrirten Lösung von Goldchlorid an.

Nach vielstündiger Dauer und bei nur mehr schwacher, doch deutlich erkennbarer Gasentwicklung wurde die Elektrolyse unterbrochen und die erzielten Zersetzungsproducte genau geprüft, welche Prüfung bei dem Gase zu dem Resultate führte, dass dasselbe reinen Wasserstoff, frei von Kohlendioxyd und Kohlenwasserstoffen, darstellt.

Bei der Untersuchung des Inhaltes der Zersetzungszelle zeigten sich die Wände und der Boden bedeckt mit einer festen, körnigen, mit braunem Harz durchsetzten Ausscheidung, während beide Elektroden mit einem gelbbraunen, harzigen Häutchen überzogen waren.

In dem von der Flüssigkeit durch Decantation getrennten und mit absolutem Alkohol wiederholt gewaschenen Rückstand konnten mit voller Sicherheit zweierlei Substanzen nachgewiesen werden, und zwar erstens Natriumcarbonat und zweitens ein gelbbrauner harziger Körper, welcher in seinen Eigenschaften mit dem an den Elektroden haftenden Überzuge übereinstimmt, in Weingeist und Äther unlöslich ist und auch in seinen sonstigen Eigenschaften grosse Übereinstimmung zeigt mit jenem Aldehydharze, welches man nach der Vorschrift von Götz (Gmelin

organ. Chemie, 4. Aufl., 4. Bd., 2. Thl. 1854) erhält, wenn man Weingeistdampf bei Gegenwart von Kalilauge und Luft mittelst Platinmohr oxydirt.

Die von dem festen Antheil getrennte weingeistige Flüssigkeit reagirt deutlich alkalisch und gibt nach vorherigem Verdünnen mit Wasser an Äther so gut wie nichts ab. Zusatz von letzterem bewirkt allein eine froschlaichartige Ausscheidung, welche von den anderen Flüssigkeitsschichten kaum getrennt werden kann.

Die stark verdünnte weingeistige Lösung trübt sich beim Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure. Beim Schütteln mit Äther verschwindet die Trübung fast vollständig, die wässerige Lösung erscheint nahezu farblos, während der Äther dunkelgelbroth gefärbt erscheint.

Destillirt man von der durch ein trockenes Faltenfilterchen filtrirten ätherischen Lösung den Äther ab, so hinterbleibt nach dem Abdunsten der letzten Antheile von Äther und Alkohol auf einem Uhrglase ein harziger Körper, welcher beim vorsichtigen Erhitzen beissend, aromatisch riechende Dämpfe entwickelt, während der Rückstand zu einem weichen, rothbraunen, klaren Harze schmilzt, das nunmehr zwar nicht vollständig, jedoch zum allergrössten Theile wieder in Äther löslich ist.

Wurde das Harz mit vorgelegtem Kühler mit Wasser gekocht, so erhielt man ein trübes, farbloses Destillat, welchem die Trübung mittelst Äther entzogen werden konnte.

Beim Abdunsten des Äthers hinterbleibt eine kleine Menge eines farblosen Öles, welches deutlich nach Zimmtöl riecht, schwerer als Wasser ist, an der Luft allmälig zähflüssig und gelb wird und in allen diesen Eigenschaften dem Zimmtaldehyd gleicht. Das Harz stimmt in allen Stücken mit dem von Liebig und Weidenbusch (Gmelin, organ. Chemie, 4. Aufl., 4. Bd., 2. Thl. 1853) aus Aldehyd mit Kalilauge dargestellten, in Äther und Alkohol löslichen Aldehydharz überein, von dem Weidenbusch nach der vorstehend citirten Quelle bereits anführt, „dass der diesem Körper anhaftende stechende Geruch von einem goldgelben, dicken, zimmtartig riechenden Öle herrührt, welches sich an der Luft rasch zu einem von Aldehydharz verschiedenen Harze oxydirt."

Der eben beschriebene Versuch wurde vielfach wiederholt und konnten hiebei stets all die mitgetheilten Beobachtungen gemacht werden. Ich will von diesen Wiederholungen nur auf eine etwas näher eingehen, weil die bei dieser gemachten Wahrnehmungen geeignet sind, das früher Mitgetheilte zu ergänzen.

Versuch 5. Das Experiment wurde mit einer Flüssigkeit ausgeführt, welche genau in der beim Versuche 4 angegebenen Art hergestellt worden war, und dauerte 50 Stunden. Als Zersetzungszelle diente eine U-Röhre, welche es gestattete zu constatiren, dass unter der Einwirkung des galvanischen Stromes auch im vorliegenden Falle die Entmischung der Flüssigkeit sehr energisch vor sich geht, indem die Höhendifferenz der Flüssigkeitssäulen in den beiden Schenkeln der U-Röhre nach einigen Stunden schon mehrere Centimeter betrug und schliesslich bis zu 11·5 Ctm. gesteigert wurde.

Die Gasentwicklung war eine ziemlich träge und konnten im Ganzen 266 CC. erhalten werden.

Die übrigen Umsetzungsproducte, welche beobachtet werden konnten, zeigten in ihrem Verhalten völlige Übereinstimmung mit jenen, die beim Versuche 4 erhalten worden waren. Sie wurden auch in ähnlicher Weise wie jene geprüft und es genügt hervorzuheben, dass das mit Äther der mittelst Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit entzogene Harz deutlich den Geruch nach Zimmtöl zeigte und dass Aldehyd als solches in der elektrolysirten Flüssigkeit nicht nachgewiesen werden konnte.

Die Elektrolyse von alkalisch gemachtem Alkohol ergab demnach an Zersetzungsproducten: 1. Wasserstoff, 2. Kohlendioxyd (als Natriumcarbonat), 3. in Äther und Alkohol unlösliches Aldehydharz, 4. in Äther und Alkohol lösliches Aldehydharz und in diesem, einen dem Zimmtaldehyd zum mindesten sehr nahestehenden Körper.

Die vorstehenden Beobachtungen scheinen mir zu beweisen, erstens dass die hier in Betracht kommende organische Substanz durch den galvanischen Strom unmittelbar Zersetzung erfährt, dass zweitens die Bildung von Aldehydharz aus Alkohol gleich-

bedeutend ist mit der Bildung aromatischer Verbindungen aus einem Körper der Fettreihe.

Die letztere Anschauung steht im völligen Einklange mit derjenigen, welche G. L. Ciamican in seiner Abhandlung „Zur Kenntniss des Aldehydharzes“ (Monatshefte f. Ch., Bd. I, 193) am Schlusse ausgesprochen hat.

C. Äthylalkohol und Kaliumacetat.

Einige Vorversuche, welche mit einer gesättigt alkoholischen Lösung von entwässertem Kaliumacetat unter Benützung der Thermosäule und der Bunsen'schen Zersetzungszelle angestellt wurden, ergaben die Abscheidung gasförmiger Producte an beiden elektroden und die Bildung reichlicher Mengen einer krystallinischen Substanz.

In Hinblick auf diese Ergebnisse der Vorversuche, die hiebei gesammelten, sonstigen Erfahrungen und, um das Wasser auch in der kleinsten Menge von der Lösung ferne zu halten, wurde in der Folge in nachstehender Weise operirt:

Die völlige Entwässerung des Alkohols, die Erzeugung der Kaliumacetatlösung und der Transport dieser Lösung in die Zersetzungszelle erfolgte in einem einzigen Apparate, welcher den Zutritt der feuchten Luft in sein Inneres ausschliesst, sich aus Theilen zusammensetzt, die jeder Chemiker vollständig kennt und auf dessen bildliche Darstellung ich demgemäss glaube verzichten zu sollen. Es wird eine kurze Beschreibung genügen, um dessen Einrichtung und Handhabung zu verstehen. Derselbe bestand:

1. Aus einem Destillirkolben, welcher zu drei Viertel seines Rauminhaltes mit nussgrossen Stücken von gebranntem Kalke gefüllt und dessen Mündung mit einem zweifach durchbohrten Korkpfropf geschlossen war. Die eine Bohrung trug ein passendes Verbindungsstück aus Glas und vermittelte dieses den Zusammenhang mit einem Liebig'schen Kühler. In der anderen Bohrung sass eine mit Glashahn versehene Kugelröhre, deren Stiel bis in die Kalkschichte reichte und deren obere weitere Öffnung durch Pfropf, Kautschuk und Glasröhren mit einem sorgfältig combinirten Trockensystem und durch das letztere mit einem Gasometer gewöhnlicher Construction in Verbindung stand. Das untere Ende des Kühlers war mit einem Digerirkolben mittelst Vorstoss und

Pfropf in Verbindung gebracht. Durch eine zweite Bohrung dieses Pfropfes reichte ein Glasrohr mit dem einen Ende bis fast auf den Boden des Digerirkolbens, während das andere Ende zweimal im rechten Winkel gebogen war und die Verbindung mit dem Innern der Zersetzungszelle, deren Verschluss ein zweifach durchbohrter Pfropf bildete, herstellte. In einer dritten Bohrung des Pfropfes am Digerirkolben und ebenso in der zweiten Bohrung an der Zersetzungszelle waren Chlorcalciumröhren angebracht, welche im gegebenen Augenblick die Verbindung zwischen dem Gefässinnern und der äusseren Luft herzustellen erlaubten, ohne der Feuchtigkeit den Zutritt zu der Lösung etc. zu gestatten.

Mit diesem Apparate wurde nun derart operirt, dass man aus dem Gasometer durch das Trockensystem, während das Chlorcalciumrohr an der Zersetzungszelle vom Verschlussstück befreit war, längere Zeit Luft streichen liess, um alle Feuchtigkeit aus dem Innern des Apparates zu entfernen. Hierauf wurde der zur Erzeugung der Lösung bestimmte Digerirkolben durch einen anderen, gut passenden und sorgfältig getrockneten Kolben provisorisch ersetzt, der Digerirkolben mit Kaliumacetat beschickt und dieses in dem von mir vor einiger Zeit beschriebenen Luftbade (Verhandl. des naturf. Vereins in Brünn, 23. Bd., 173), welches mit anderen Vorzügen auch den grosser Einfachheit besitzt, in einem Luftstrom bei allmälig bis zum Schmelzen des Salzes gesteigerter Temperatur entwässert und der noch warme Kolben dem früher gekennzeichneten Apparat an seinem ursprünglichen Platze wieder einverleibt, das Chlorcalciumrohr der Zelle neuerlich geöffnet und neuerlich ein Strom trockener Luft aus dem Gasometer durch den ganzen Apparat gedrückt und damit bis zum völligen Erkalten des Digerirkolbens fortgefahren.

Hierauf wurde der mit gebranntem Kalk beschickte Destillirkolben durch die Kugelröhre mit Alkohol beschickt, der schon vorher nach der Vorschrift von Erlenmeyer entwässert worden war, der Inhalt des Kolbens während einer Stunde, bis fast zum Sieden des Alkohols, erhitzt und sodann der Alkohol langsam in den Digerirkolben destillirt. Nun wurde die Kugelröhre am Destillirkolben mit dem Trockensystem wieder in Verbindung gebracht, die Verbindung des letzteren mit dem Gasometer gelöst,

die Chlorcalciumröhre an dem elektrolytischen Apparat geschlossen und der Glashahn der Kugelröhre geöffnet, so dass jetzt das Innere der Digerirflasche durch den Kühler, den mit Kalk beschickten Destillirkolben und das Trockensystem mit der äusseren Luft in Berührung stand.

Alkohol und Kaliumacetat blieben unter zeitweiligem Umschwenken des Digerirkolbens durch mehrere Tage in Berührung und wurde auf diese Weise eine gesättigte alkoholische Lösung des Salzes erzeugt.

Um dieselbe in die Zersetzungszelle zu schaffen, wurde der Verschluss am Chlorcalciumrohr der letzteren gelöst, der Gasometer mit dem Trockensystem wieder verbunden, die Hähne an dem mit Luft gefüllten Gasometer geöffnet und auf diese Art die Flüssigkeit aus dem Digerirkolben in den elektrolytischen Apparat gedrückt.

Die Elektrolyse wurde in vielfacher Wiederholung theils unter Benützung der Smee'schen Batterie, theils der Dynamomaschine und zwar mehrfach unter Anwendung der grossen Zersetzungszelle ausgeführt. In allen Fällen war die Gasentwicklung am negativen Pole viel energischer als am positiven, und das entweichende Gasgemisch trübte, wenigstens im ersten Theile des Versuches, Barytwasser kaum. Es ist brennbar und brennt, auch nachdem mitgerissener Alkoholdampf durch Waschen mit Wasser beseitigt ist, mit schwach, aber deutlich leuchtender Flamme.

Schon nach relativ kurz währender Einwirkung des Stromes scheidet sich an beiden Platinelektroden und bald auch an anderen Theilen der Zelle in wawellitartigen Aggregaten eine farblose Krystallisation aus, die sich rasch vermehrt, so dass die einzelnen Aggregate in einander wachsen, um sehr bald das ganze Gefäss breiartig zu erfüllen. Bei fortdauernder Einwirkung des Stromes färbt sich der Inhalt immer stärker goldgelb. Ohne dieses letzte Stadium der Zersetzung abzuwarten, wurden die Krystalle in der Regel auf einem Platinfilterchen abgenutscht, mit absolutem Alkohol oder besser mit einem wasserfreien Gemisch von Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Nach dem Trocknen bilden sie völlig farblose, seidenglänzende Blättchen von alkalischer Reaction und verlangen bei der Titration mit Salzsäure eine dem Kaliumbicarbonat annähernd entsprechende

Menge. Da sich nun beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine alkoholische Lösung von Kaliumacetat doppelt kohlensaures Kali abscheidet (Gmelin, Org. Chemie, 4. Aufl., I. Bd., 631) und sich anderseits bei der Elektrolyse von wässeriger Kaliumacetatlösung Kohlendioxyd bildet, so lag der Gedanke nahe, dass jenes Salz vorliege, trotzdem das Aussehen der Verbindung den vorliegenden Angaben über die Eigenschaften des Kaliumcarbonates nur wenig entsprach.

Die genaue Prüfung hat denn auch diese Voraussetzung keineswegs bestätigt und es wurde die Verbindung vielmehr als

Äthylkohlensaures Kali

erkannt.

Mit dieser von Dumas und Peligot durch Einleiten von trockenem Kohlenoxyd in alkoholische Ätzkalilösung zuerst dargestellten Verbindung (Ann. Pharm., XXXV. Bd., 284; Gmelin, Org. Chemie, 4. Aufl., IV. Bd., 706) stimmen denn auch sowohl die Eigenschaften wie die Zusammensetzung gut überein, wie das Folgende darthun wird.

1. 0,5802 Grm. lufttrockene Substanz geben 0,2041 Grm. Kohlendioxyd.

2. 0,5676 Grm. lufttrockene Substanz lieferten 0,3888 Grm. Kaliumsulfat.

3. 0,5510 Grm. lufttrockenes Salz ergaben 0,3657 Grm. schwefelsaures Kali.

4. 0,3765 Grm. lufttrockenes Salz ergaben 0,2610 Grm. Kaliumsulfat.

Aus diesen analytischen Daten ergeben sich die folgenden Procentgehalte:

	1.	2.	3.	4.	$CO_3\langle^{C_2H_5}_{K}$
Kohlendioxyd	35·17	—	—	—	34·34
Kali (K_2O)	—	37·03	35·88	37·48	36·70

Ein Vergleich der Ergebnisse der Analyse mit den aus der Formel gerechneten Werthen zeigt eine befriedigende Übereinstimmung, insbesondere wenn berücksichtigt wird, dass die Verbindung sehr unbeständig ist und schon beim längeren Liegen

an der Luft, leichter noch im Vacuo, oder beim Erwärmen Zersetzung erfährt.

Die analytischen Daten beziehen sich auf Producte verschiedener Darstellungen.

Das reine, äthylkohlensaure Kali stellt eine sehr schöne, rein weisse, seidenglänzende, krystallinische Masse dar, welche unter den früher erwähnten Umständen leicht Zersetzung erfährt, seinen Glanz, selbst beim Aufbewahren in gut geschlossenen Glasgefässen, bald verliert und ein erdiges Aussehen annimmt. Beim Erhitzen auf dem Platinblech entwickelt es Dämpfe, welche mit schwach leuchtender Flamme brennen und es hinterbleibt ein durch etwas Kohle grau gefärbter Rückstand.

Die trockene Destillation liefert brennbare Dämpfe, geringe Mengen eines mit Wasser mischbaren Destillates und einen schwarzkohligen Rückstand.

Das Salz wird durch Wasser rasch zersetzt, löst sich in nicht allzureicher Menge, jedoch ohne Zersetzung in absolutem Alkohol, nicht in Äther und Ätheralkohol.

Mit all' diesen Eigenschaften und völlig fertig für die Analyse erhält man das Salz sofort, wenn man die Einwirkung des Stromes längstens bei beginnender Gelbfärbung des ausgeschiedenen Krystallbreies unterbricht. Das aus den alkoholischen Mutterlaugen durch Äther ausgeschiedene Product hat unter allen Umständen ein weniger schönes Aussehen, als die bei der Elektrolyse unmittelbar erhaltene krystallinische Substanz.

Dem Vorstehenden kann noch beigefügt werden, dass bei Anwendung der grossen Zersetzungszelle und unter Benützung der Dynamomaschine der Process nicht anders verläuft, als er geschildert wurde, nur ist es in diesem Falle geboten, die Zersetzungszelle mässig, aber fortdauernd zu kühlen. Die Ausbeute an äthylkohlensaurem Kali ist dann stets eine sehr reiche und es können durch eine einzige Operation mit Leichtigkeit mehr als 50 Grm. reines Product erhalten werden, so zwar, dass das elektrolytische Verfahren als eine bequeme Darstellungsmethode der Substanz bezeichnet werden muss.

Behufs Feststellung der Natur der gasförmigen Zersetzungsproducte wurden die folgenden Versuche ausgeführt:

1. Eine gesättigte alkoholische Kaliumacetatlösung wurde in der Bunsen'schen Zersetzungszelle elektrolysirt, das Gas mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet in dem mit Quecksilber gefüllten Wägekölbchen aufgefangen und dieses zur Bestimmung der Gasdichte gewogen.

Aus den durch das Experiment festgestellten Daten berechnet sich die Dichte des Gases zu 0·513, während jene des Methans oder eines Gemisches gleicher Volumina Äthan und Wasserstoff 0·5531 beträgt.

Eine bei fortgesetzter Elektrolyse derselben Flüssigkeit einige Stunden später gesammelte Gasprobe hatte die Dichte 0·811.

2. Für eine neuerliche Bestimmung der Gasdichte wurde die Zersetzungszelle mit einer frischen Menge Lösung beschickt, das Gas wie früher gewaschen und getrocknet, in dem Wägekölbchen (von circa 200 Cc. Capacität), jedoch nicht über Quecksilber aufgefangen, sondern die Luft unmittelbar durch das Gas in dem mit der Mündung nach abwärts aufgestellten Kölbchen verdrängt, wobei das capillare Zuleitungsrohr bis in den höchst gelegenen Theil des Kölbchens reichte. Gleichzeitig wurde die Menge des entwickelten Gases gemessen. Hiebei wurde die Dichte, nachdem im ersten Abschnitt der Elektrolyse 550 Cc. Gas das Wägekölbchen passirt hatten, zu 0·5858 und nach Entwicklung von weiteren 300 Cc. Gas zu 0·6690 gefunden.

3. Der Versuch, die Dichten der an beiden Elektroden mittelst des Hofmann'schen Apparates entwickelten und getrennt aufgefangenen Gase zu bestimmen, misslang infolge der allzu trägen Gasentwicklung, die diese Zersetzungszelle bedingt. Doch genügten die bei geschlossenen Hähnen in den beiden Schenkeln des Apparates sich im Verlaufe von mehreren Stunden ansammelnden Gasmengen, um in anderer Weise die Natur derselben festzustellen. Das in wenig reichlicher Menge am positiven Pole entwickelte Gas brennt mit schwach, aber deutlich leuchtender gelber Flamme, während die Flamme des am negativen Pole entwickelten Gases vollständig der Wasserstoffflamme gleicht. Vor Ausführung der Brennversuche wurde jede der beiden

Gasproben zur Beseitigung des Weingeistdampfes mit Wasser kräftig geschüttelt.

Diese Beobachtungen genügen, um, zusammengehalten mit der getrennten Entwicklung, der Dichte des Gemisches und den anderen in Betracht kommenden Umständen, die beiden Gase als Äthan und Wasserstoff zu kennzeichnen.

Nach diesen Ergebnissen erübrigte noch die Ursache der steigenden Dichte des bei fortdauernder Einwirkung des Stromes entwickelten Gasgemisches zu ermitteln, wobei nach den früher gemachten Wahrnehmungen der Gedanke nahe lag, diese Ursache in der Entwicklung von Kohlendioxyd zu suchen, deren Bildung im späteren Theile der Elektrolyse durch secundäre Vorgänge veranlasst sein konnte Zur Prüfung dieser Voraussetzung wurde das in dem Bunsen'schen elektrolytischen Apparat entwickelte Gasgemisch mit wenig Wasser gewaschen, durch einen mit Barytwasser beschickten Liebig'schen Apparat geführt und der in letzterem nicht absorbirte Theil in einem Messcylinder über Wasser aufgefangen. Hiebei wurde das Barytwasser anfangs kaum getrübt, während nach erfolgter Ausscheidung des äthylkohlensauren Kalis Baryumcarbonat in reichlicher Menge ausgeschieden wurde.

Die Menge des durch Barytwasser nicht absorbirten Gases, welche während des 8 Stunden dauernden Versuches entwickelt wurde, betrug 530 Cc.

Bei einem zweiten, mit frischer Lösung ausgeführten Experimente wurde das Kohlendioxyd durch Kalilauge mittelst eines genau gewogenen Liebig'schen Kugelapparates absorbirt, die Einwirkung des Stromes von Zeit zu Zeit unterbrochen, nach jeder Unterbrechung der Kaliapparat gewogen und hiebei die folgenden Zahlenwerthe ermittelt:

Die Gewichtszunahme des Kaliapparates betrug nach den ersten 3 Stunden 15 Minuten . 0·0017 Grm.,

die Gewichtszunahme betrug in den folgenden 3 Stunden 50 Minuten . . . . 0·2608 „

Während des zweiten Theiles des Versuches bildete der Inhalt der Zersetzungszelle einen Krystallbrei und färbte sich gelb

Durch diese Beobachtungen hat die Voraussetzung über die Ursache der Dichtenzunahme des sich bei fortdauernder Elektrolyse entwickelnden Gasgemisches die Bestätigung erhalten.

Fasst man das Kohlendioxyd und etwas Essigäther, der dem Anscheine nach in der elektrolysirten Flüssigkeit vorkommt, als secundäre Producte auf, so erübrigen als directe Producte der Zersetzung einer alkoholischen Kaliumacetatlösung durch den galvanischen Strom

Wasserstoff,
Äthan,
Äthylkohlensaures Kali

und man kann den Vorgang durch die Gleichung ausdrücken:

$$2\left|\begin{array}{ccc} CH_3 & & H \\ | & & | \\ | & +\;2 & O \\ | & & | \\ CO_2K & & C_2H_5 \end{array}\right| = 2\,CO_3\!\left\langle\begin{array}{l} C_2H_5 \\ K \end{array}\right. + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ OH_3 \end{array} + \left.\begin{array}{c} H \\ H \end{array}\right\}$$

Darnach aber erleiden Lösungsmittel und gelöste Körper durch den galvanischen Strom directe und gleichzeitige Zersetzung. Man wird diese Auffassung auch schon desshalb als begründet ansehen dürfen, weil es bei der Annahme, dass der galvanische Strom zunächst das Lösungsmittel oder umgekehrt, zuerst das Salz zersetzt und dass die anderen Veränderungen erst Folgewirkungen sind, schwer möglich sein wird, die im vorliegenden Falle sichergestellten Thatsachen in gleich einfacher Weise zu erklären.

Lässt man die Zersetzungsgleichung als richtig gelten, dann wird man den analogen Vorgang der Zersetzung des Kaliumacetates in wässeriger Lösung auch durch eine ähnliche Gleichung ausdrücken müssen, also:

$$2\left|\begin{array}{ccc} CH_3 & & H \\ | & & | \\ | & +\;2 & O \\ | & & | \\ CO_2K & & H \end{array}\right| = 2\,CO_3\!\left\langle\begin{array}{l} H \\ K \end{array}\right. + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array} + \left.\begin{array}{c} H \\ | \\ H \end{array}\right\}$$

Dass sich bei dieser Zersetzung thatsächlich Kohlendioxyd entwickelt, kann nicht als Beweis gegen die Richtigkeit der durch die Gleichung ausgedrückten Anschauung aufgefasst werden, da die Kohlensäurebildung hier geradeso, wie bei der Elektrolyse der alkoholischen Lösung als Secundärwirkung aufgefasst werden kann.

D. Methylalkohol und Kaliumacetat.

Nach den bei Lösungen von Kaliumacetat in Äthylalkohol erzielten Resultaten war es naheliegend, die Einwirkung des galvanischen Stromes auf Lösungen von essigsaurem Kali in Methylalkohol, Propylalkohol und anderen Alkoholen, sowie anderseits das Verhalten alkoholischer Lösungen von Salzen anderer organischer Säuren, wie Buttersäure, Valeriensäure, Benzoësäure etc. zu studiren.

In der That habe ich zahlreiche Versuche nach beiden Richtungen angestellt, doch kann nur ein Theil derselben als abgeschlossen angesehen werden. Über diesen will ich heute berichten und behalte mir vor, das Andere mit den Resultaten neuer Studien in einer dritten Abhandlung mitzutheilen.

Kaliumacetat löst sich in absolutem Methylalkohol noch leichter und reichlicher als in Äthylalkohol. Die gesättigte Lösung leitet den Strom ausserordentlich gut und es erfolgt geradeso, wie bei der Äthylalkohollösung schon durch die Thermosäule energische Zersetzung. Die Gasentwicklung ist womöglich noch lebhafter wie dort; die Erwärmung der Methylalkohollösung stärker, so dass namentlich bei Anwendung starker Ströme für gute Kühlung der Zersetzungszelle gesorgt werden muss. Abgesehen indessen davon, dass alle Erscheinungen energischer auftreten als bei der Äthylalkohollösung, ist der Verlauf des Processes nur wenig verschieden, d. h. eine methylalkoholische Lösung von Kaliumacetat liefert an Zersetzungsproducten ein mit schwach leuchtender Flamme brennendes Gas, ätherkohlensaures Salz und sodann Kohlendioxyd, oder mit anderen Worten, auch hier treten unter der Einwirkung des galvanischen Stromes Wasserstoff, Äthan und ätherkohlensaures Salz als primäre, Kohlendioxyd und Kaliumcarbonat als secundäre Zersetzungsproducte auf. Selbstredend ist hier das ätherkohlensaure Salz nicht äthyl-, sondern

methylkohlensaures Kali, und äusserlich macht sich eine Verschiedenheit in dem Verlaufe des Processes darin geltend, dass die Abscheidung der Methylverbindung niemals während der Elektrolyse beobachtet werden konnte, sondern stets erst einige Zeit nachher erfolgte. Die Ursache dieser nebensächlichen Verschiedenheit liegt wohl theils in der grösseren Löslichkeit des methylkohlensauren Kalis in Methylalkohol, theils aber auch in der nie zu vermeidenden stärkeren Erwärmung der Methylalkohollösung. Für den letzteren Einfluss spricht auch der Umstand, dass man die Abscheidung der krystallinischen Methylverbindung aus der elektrolysirten Flüssigkeit dadurch erheblich beschleunigen kann, dass man das Gefäss in kaltes Wasser stellt.

Hat die Einwirkung des Stromes genügend lange gewährt, so erstarrt schliesslich die Flüssigkeit unter den zuletzt erwähnten Umständen immer zu einem steifen Brei verfilzter Krystallnädelchen, der sich im Aussehen nur wenig von dem mit Äthylalkohol erhaltenen unterscheidet und wie dieser gereinigt werden kann. Und die gleichgrosse Ähnlichkeit besteht auch zwischen dem methyl- und dem äthylkohlensauren Kali, so dass bezüglich der Eigenschaften des ersteren auf das bei der Äthylverbindung Gesagte verwiesen werden kann und die Bemerkung genügen wird, dass die Löslichkeit der Methylverbindung in Äthylalkohol grösser, die Beständigkeit vielleicht noch geringer zu sein scheint, als die der Äthylverbindung.

Die Analyse der Substanz ergab einen Gehalt von 41·94% Kali, während die Formel 41·28% verlangt.

Propyl-, respective Butylalkohol und Kaliumacetat.

Gegenüber den bisher in Betracht gezogenen Alkoholen lösten die beiden nun in Rede stehenden von dem essigsauren Salze erheblich weniger, und zwar der Butylalkohol wieder weniger als die Propylverbindung. Insoweit als der Leitungswiderstand für den galvanischen Strom von der Menge des gelösten Salzes abhängig ist, erklärt es sich schon daraus, dass die Zersetzungserscheinungen mit dem steigenden Kohlenstoffgehalt des Lösungsmittels an Energie abnehmen, und es sei zur Illustration dieser Verhältnisse angeführt, dass die Thermo-

säule nur noch beim Propylalkohol eine äusserst geringfügige Gasentwicklung bewirkte.

Im übrigen ist der Verlauf des Processes in den Hauptmomenten derselbe, wie früher, indem auch jetzt wieder sich an beiden Elektroden brennbare Gase entwickeln und in der Flüssigkeit, und zwar zunächst an der positiven Elektrode, die Ausscheidung einer festen, weissen Substanz erfolgt. Die Bildung der letzteren erfolgt indessen überaus langsam, und zur Gewinnung einer halbwegs grösseren Menge genügen nicht ebenso viele Tage, als man beim Äthyl- und Methylalkohol Stunden gebraucht hat. Und in dieser langen Dauer, welche dem Eintreten secundärer Processe gewiss förderlich ist, scheint mir auch die Ursache zu liegen, dass es nicht gelingt, das propyl-, respective butylkohlensaure Kali auf diesem Wege rein zu erhalten. Nachdem es auch nicht gelingen wollte, das ätherkohlensaure Salz von dem dem Rohproducte beigemengten kohlensauren Kali ohne Zersetzung des ersteren zu trennen, habe ich auf die Reindarstellung derselben vorläufig verzichtet und will jetzt nur anführen, dass die Propylverbindung, wie sie sich bei der Elektrolyse unmittelbar abscheidet, ein undeutlich krystallinisches Aussehen zeigt, welches lebhaft an basisches Zinksulfat erinnert, während die Ausscheidung bei der Butylalkohollösung fast das Aussehen von frisch gefälltem Aluminiumoxydhydrat besitzt.

Bilden die an den Lösungen des Kaliumacetats in Methyl-, Propyl- und Butylalkohol gemachten Wahrnehmungen ebenso viele Bestätigungen der bei der Äthylalkohollösung mitgetheilten Beobachtungen, so müssen nothwendigerweise auch die Schlussfolgerungen in allen in Betracht kommenden Fällen analoge sein, wesshalb diesbezüglich auf das beim Äthylalkohol Gesagte verwiesen werden kann.

Über Leinölsäure.

Von Karl Peters.

(Aus dem Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Brünn.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 51. Juli 1886.)

Nach den bisher geltenden Anschauungen wird die Leinölsäure als einbasische, ungesättigte Säure aufgefasst, der die allgemeine Formel $C_nH_{2n-4}O_2$ zukommt und der ein Kohlenstoffgehalt von C_{16} entspricht. Nach dieser Annahme müsste es gelingen, aus Leinölsäure durch Wasserstoffzufuhr eine gesättigte Säure von gleichem Kohlenstoffgehalt zu erhalten; dies wäre Palmitinsäure. Auf Veranlassung meines Lehrers, Professors Dr. J. Habermann, habe ich in der angedeuteten Richtung eine Reihe von Versuchen unternommen, über die ich im Nachstehenden berichte.

Das Ausgangsmaterial zur Gewinnung der Leinölsäure bildete ein frisches, kalt gepresstes Leinöl von honiggelber Farbe und dem bekannten Geruch und Geschmack. Eine Analyse desselben ergab Werthe, die mit jenen, welche seinerzeit Lefort[1] für die Zusammensetzung des kalt gepressten Leinöles angegeben, annähernd übereinstimmen:

		Nach Lefort's Angaben:
Kohlenstoff	76·53%	75·17%
Wasserstoff	11·16%	10·98%

Aus diesem Leinöl wurde anfänglich genau nach der Methode von Schüler[2] die Leinölsäure dargestellt und hiebei die Beobachtung gemacht, dass durch des wiederholte Umkrystallisiren des Barytsalzes aus Äther eine theilweise Oxydation des Salzes herbeigeführt wird und demzufolge eine braun gefärbte Säure resultirte. Wird hingegen das Barytsalz nur ein mal in

[1] Gmelin, org. Chemie 5. Theil, pag. 1230.

[2] Ann. Pharm. 101, 252.

Äther gelöst und hierauf die Säure isolirt, so erhält man die Säure als schwach gelb gefärbtes, dünnflüssiges Öl. Die Darstellung der Leinölsäure wurde daher in der Folge immer so ausgeführt, dass das Barytsalz bei möglichst niederer Temperatur in Äther gelöst und aus dieser Lösung durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure die Säure abgeschieden wurde.

Die Analyse der so erhaltenen Leinölsäure ergab:

	I	II	Berechndt für $C_{16}H_{28}O_2$	$C_{18}H_{32}O_2$
Kohlenstoff	77·29	77·14	76·19	77·12
Wasserstoff	—	11·96	11·11	11·45

Ein Vergleich zwischen den bei den Versuchen gefundenen Zahlen und den aus der Formel gerechneten ergibt, dass die Leinölsäure der Formel $C_{18}H_{32}O_2$ und nicht wie bisher angenommen der Formel $C_{16}H_{28}O_2$ entsprechen würde.

Diese von den bisherigen Annahmen abweichende Thatsache liess es umsomehr für geboten erscheinen, die Leinölsäure durch Hydratisirung in die gesättigte Säure von gleichem Kohlenstoffgehalt zu überführen, um auf diese Art nach der einen oder andern Richtung einen Beweis zu erbringen.

Die Einführung des Wasserstoffes wurde nach der bekannten Methode mit Hilfe von rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor, in ähnliche Weise, wie sie unter Anderem von Goldschmied[1] bei seiner Arbeit über Ölsäure zur Anwendung kam, bewerkstelligt.

Es wurden je 10 CC. Leinölsäure mit 10 CC. rauchender Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) und 5 Grm. amorphem Phosphor in Röhren aus starkem Glas eingeschlossen und erhitzt. Steigt die Temperatur über 210°, so erfolgt die Reaction fast momentan und so energisch, dass die meisten Röhren zertrümmert werden. In den ganz gebliebenen Röhren ist nach dem Erkalten die Fettsäure fest geworden. Bei einer Temperatur von 200° bis 210° verläuft die Reaction meist ruhig und ist nach 8—10 Stunden beendigt. Der fest gewordene Röhreninhalt wurde wiederholt mit

[1] 72. Bd. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien, pag. 366.

Wasser gewaschen und mit heissem Wasser umgeschmolzen, um ihn von der Hauptmenge der anhängenden Jodwasserstoffsäure zu befreien; dann wurde in Alkohol gelöst. Beim Verdunsten der klaren Lösung schieden sich Krystalle aus, die einen Schmelzpunkt von 62·5° bis 63° (uncorr.) zeigten. Um das Product von den letzten Resten des Jods zu befreien, wurde die alkoholische Lösung mit Natriumamalgam am Rückflusskühler erhitzt, das so erhaltene Natriumsalz mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt und die erhaltene Säure wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Product zeigte nun einen Schmelzpunkt von 69° C.

Die Analyse der so gereinigten Säure ergab einen Gehalt von:

	I	II	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_2$
Kohlenstoff	76·21	76·24	76·24
Wasserstoff	12·59	12·58	12·70

Das bei der Hydratisirung erhaltene Product stimmt demnach in seinen Eigenschaften mit der Stearinsäure überein und demgemäss muss die Leinölsäure als eine ungesättigte Säure von der Formel $C_{18}H_{32}O_2$ angesehen werden.

Ich habe ferner versucht, durch die Darstellung verschiedener Salze der Leinölsäure weiteres Beweismaterial herbeizuschaffen. Mit den mir zur Verfügung stehenden geringen Mengen Leinölsäure gelang es mir indess nur, das Barytsalz in einem solchen Zustand der Reinheit zu erhalten, dass die analytischen Daten volles Vertrauen beanspruchen können; denn nur beim Barytsalz der Leinölsäure gelang es mir, bei verschiedenen Darstellungen Producte zu erhalten, die untereinander übereinstimmende Zusammensetzung zeigten, während ich beispielsweise beim Zink- und Kadmiumsalz eine annähernde Übereinstimmung unter den Producten verschiedener Darstellung nicht erzielen konnte.

Bei der Darstellung des Barytsalzes verfuhr ich nach Oudemanns[1] in folgender Weise. Es wurde Leinölsäure in verdünntem Alkohol gelöst, mit wässerigem Ammoniak übersättigt und mit einem Überschuss von wässeriger Chlorbaryumlösung gefällt. Der herausfallende schleimige Niederschlag wurde mit

[1] Gmelin, org. Theil, V., pag. 1229.

Wasser gewaschen, abgepresst, mit kaltem Äther ausgezogen und die ätherische Lösung über concentrirter Schwefelsäure im luftleeren Raum eingedunstet. Der Barytgehalt des so erhaltenen Salzes schwankte nach den Analysen mehrerer auf dieselbe Weise erhaltenen Producte zwischen 18·19, 17·82, 17·58%.

Nach dem Aussehen des Niederschlages zu urtheilen, enthielt er noch eine kleine Menge von Leinölsäure eingeschlossen. Zur weiteren Reinigung wurde das Barytsalz unter Alkohol im Wasserstoffstrom unter häufigem Schütteln und Wechseln des Alcohols durch acht Tage stehen gelassen.

Nach dieser Zeit ergab die Analyse einen Gehalt von

		Berechnet für $(C_{18}H_{31}O_2)_2Ba$
Baryum	19·58%	19·73%

Versuche, mit Hilfe von übermangansaurem Kali zu einer Oxyleinölsäure zu gelangen, haben bisher keine befriedigenden Resultate geliefert. Die hiebei gemachten Wahrnehmungen stellen jedoch die endliche Erreichung des Zieles ziemlich sicher in Aussicht und veranlassen mich, mit den diesbezüglichen Versuchen fortzufahren.

Über das Hall'sche Phänomen.

Von Albert v. Ettingshausen und stud. Walther Nernst.

(Mit 8 Holzschnitten.)

Unter den bisher bekannt gewordenen Untersuchungen über die von E. H. Hall zuerst beobachtete Erscheinung der Drehung der Äquipotentiallinien in Metallplatten unter dem Einfluss magnetischer Kräfte finden sich verhältnissmässig wenige, in denen numerische Angaben über die Stärke, mit welcher das Phänomen in verschiedenen Metallen auftritt, enthalten sind. Ausser den vom Entdecker selbst mitgetheilten Zahlenwerthen[1] für eine Reihe von Metallen sind unseres Wissens nur noch in den Untersuchungen von Leduc[2] Messungen veröffentlicht, aus denen sich der Absolutwerth des sogenannten „Drehungsvermögens" (Rotatory power R) für Wismuth, das Metall, in dem sich bisher das Phänomen am stärksten zeigte,[3] berechnen lässt; ferner hat Einer von uns vor sechs Jahren einige Messungsresultate über die Grösse des Phänomens in dünnen Goldblättern mitgetheilt.[4] Bekanntlich besteht die Erscheinung darin, dass in einer rechteckigen Metallplatte, welche ihrer Länge nach von A nach B (Fig. 1) von einem galvanischen Strom durchflossen wird, senkrecht zu den Stromlinien eine elektromotorische Kraft auftritt, wenn

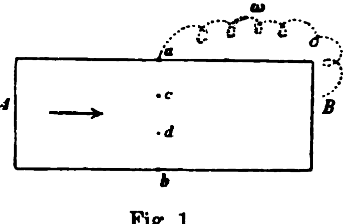


Fig. 1.

[1] Phil. Mag. (5) 10 S. 301. 1880; 12 S. 157. 1881; 15 S. 341, 1883; 19 S. 419, 1885. Wiedem. Beibl. 5 S. 57; 6 S. 36; 7 S. 717; 9 S. 455.

[2] C. R. 98 S. 673, 1884; 102 S. 358, 1886. Beibl. 8 S. 659; 10 S. 242.

[3] Righi, Mem. dell'Accad. d. Bologna 4 ser t. V. Exner's Rep. 20. S. 205.

[4] Sitzungsber. d. kais. Akad. in Wien LXXXI. S. 441, 1880.

die Platte sich in einem magnetischen Felde befindet, so dass die Kraftlinien auf der Ebene der Platte senkrecht stehen. Zwei Punkte also, c und d, die ursprünglich auf einer äquipotentialen Linie lagen, weisen nach Erregung des Feldes eine Potentialdifferenz auf, welche unter sonst gleichen Umständen um so grösser ist, je weiter sie von einander entfernt sind, man erhält daher das Maximum des Effects, wenn sie in die Punkte a und b übergehen.

Die transversale elektromotorische Kraft verschwindet, wie schon Hall beobachtete, und wie wir es an einer schmalen Wismuthplatte bestätigt gefunden haben, wenn die Punkte a und b in der Richtung der Axe des Magnetfeldes liegen; sie ändert ihr Zeichen, sowohl wenn die Richtung des Feldes, als wenn jene des Primärstromes commutirt wird.

Die Erscheinung, welche durch eine Drehung der Äquipotentiallinien in der Platte verursacht ist, tritt bei verschiedenen Metallen in verschiedenem Sinne und sehr wechselnder Stärke auf. Hall nennt das Drehungsvermögen einer Substanz positiv, wenn die Drehung der Äquipotentiallinien im Sinne der das Magnetfeld ersetzenden Ströme, negativ, wenn sie im entgegengesetzten Sinne stattfindet und definirt es durch die Gleichung

$$R = \frac{e_1}{J_1 M},$$

wo e_1 die elektromotorische Kraft des transversalen Effectes, bezogen auf die Längeneinheit, J_1 die Dichtigkelt des die Platte durchfliessenden Stromes und M die Intensität des magnetischen Feldes bedeuten. Befinden sich die Ableitungsstellen in a und b, ist J die Stärke des Primärstromes, also $J = J_1 \beta \delta$, unter β und δ Breite und Dicke der Platte verstanden, so ist $e = e_1 \beta$ die gesammte elektromotorische Kraft des transversalen Effectes und

$$R = \frac{e\delta}{JM}:$$

Zunächst schien es uns wichtig, festzustellen, welchen Einfluss die Dimensionen der Platte auf die Grösse des Effectes haben.

Zur Ermittlung des Einflusses der Plattendicke δ, welche im Ausdruck für R als Factor vorkommt, machten wir eine Anzahl Messungen mit einer Platte, deren Dicke allmälig verkleinert

wurde. Eine Wismuthplatte, deren Länge $\lambda = 2 \cdot 6$, Breite $\beta = 1$, Dicke $\delta = 0 \cdot 586$ Ctm. betrug, war an Kupferblechstreifen gelöthet, so dass dieselben die kleinsten Seiten des Parallelopipeds in der ganzen Ausdehnung metallisch berührten (Fig. 2). Die Kupferstreifen dienen zur Leitung für den Hauptstrom J; an den schmalen Langseiten der Wismuthplatte sind als derivirte Elektroden, welche kurz „Hall-Elektroden“ genannt werden

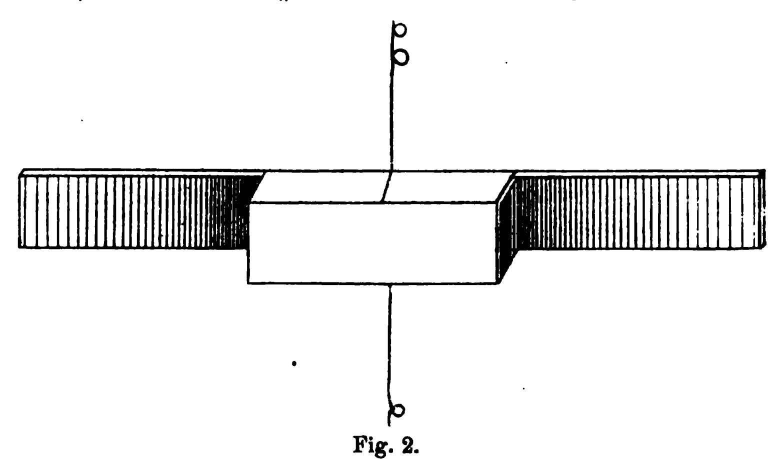


Fig. 2.

mögen, dünne Kupferdrähte senkrecht gegen die Längsdimension der Platte aufgelöthet. Es wurde die transversale elektromotorische Kraft bei verschiedenen Stärken des magnetischen Feldes M bestimmt, und ergab sich hiebei

Nr. 1,	$\delta_1 = 0 \cdot 586$ Ctm.	$M = 1270$	$\frac{e\delta}{JM} = 8 \cdot 93$
		2780	7·83
		4400	6·80

Sämmtliche Grössen sind in absolutem *(cgs)* Masse gemessen.

Nun wurde die dicke Platte der Länge nach in zwei Theile geschnitten und diese Theile einzeln bei nahe denselben Feldstärken untersucht.

Die Dicken der beiden Stücke waren $\delta_2 = 0 \cdot 281$ und $\delta_3 = 0 \cdot 153$ Ctm.; die Beobachtungen lieferten für

Nr. 2,	$\delta_2 = 0 \cdot 281$ Ctm.	$M = 1270$	$\frac{e\delta}{JM} = 9 \cdot 76$
		2850	8·57
		4350	7·57

Nr. 3,	$\delta_3 = 0{\cdot}153$ Ctm.	$M = 1260$	$\frac{e\delta}{JM} = 8{\cdot}70$
		2820	7·65
		4310	6·70

Schliesslich wurde Nr. 2 durch Abfeilen auf die Dicke $\delta_4 = 0{\cdot}104$, Nr. 3 auf die Dicke $\delta_5 = 0{\cdot}054$ Ctm. gebracht; doch war die Dicke der letzteren Platte wenig gleichmässig.

Nun ergab sich für

Nr. 4,	$\delta_4 = 0{\cdot}104$ Ctm.	$M = 1250$	$\frac{e\delta}{JM} = 9{\cdot}75$
		2800	8·59
		4340	7·35
Nr. 5,	$\delta_5 = 0{\cdot}054$ Ctm.	$M = 1260$	$\frac{e\delta}{JM} = 8{\cdot}88$
		2820	7·94
		4310	7·07

Vergleicht man die Resultate, welche Nr. 2 und Nr. 4 für dieselben Feldintensitäten liefern, so ist die Übereinstimmung der für den Ausdruck $\frac{e\delta}{JM}$ erhaltenen eine recht befriedigende, obwohl die Dicken fast im Verhältniss 3:1 stehen; eine ähnliche, allerdings weniger gute Übereinstimmung zeigen die Platten Nr. 3 und Nr. 5, wo das Verhältniss der Dicken ebenfalls nahe 3:1 ist: dagegen sind die Mittelwerthe von Nr. 2 und Nr. 4 merklich grösser, als jene von Nr. 3 und Nr. 5, bezogen auf die gleichen Felder. Es deutet dies wohl darauf hin, dass in den beiden Theilen der Platte Nr. 1, aus denen Nr. 2 und Nr. 4, sowie Nr. 3 und Nr. 5 hervorgingen, gewisse Verschiedenheiten des Materials (Dichte, Structurverhältnisse) vorhanden waren; hiefür scheint auch der Umstand zu sprechen, dass die Mittelwerthe aus Nr. 2, 3, 4 und 5, welche, den obigen drei Feldintensitäten entsprechend, respective 9·27, 8·19, 7·17 sind, gegen die für die ursprüngliche Platte Nr. 1 gefundenen Werthe sämmtlich zu gross sind. Allerdings war andererseits wegen der im Verhältniss zu β und λ ungewöhnlich grossen Dicke dieser Platte vorauszusehen, dass die für dieselbe sich ergebenden Werthe von jenen der übrigen Platten (wo das Verhältniss der Dicke zur Quer- und Längsdimension ein günstigeres war) etwas abweichen würden

Es scheinen daher die Ergebnisse dieser Versuche darzuthun, dass der transversale Effect unter sonst gleichen Umständen der Dicke der Platte verkehrt proportional angenommen werden dürfe.

Auch bei Platten von sehr geringer Dicke hat sich der eben angeführte Satz bestätigt. Es wurden Goldblätter verwendet, die aus Ducatengold durch Ausschlagen hergestellt waren. Obwohl die Dicken der Blätter im Verhältnis 1:4:9 variirten, liessen die nach der Formel $\frac{e\delta}{JM}$ berechneten Werthe keine Abhängigkeit von der Dicke erkennen (s. w. u.)

Wir untersuchten sodann, inwieweit die durch den Magnetismus geweckte Potentialdifferenz von Länge und Breite der Platten (Grössen die im Ausdrucke für R nicht vorkommen) unabhängig ist.

Es ist von vornherein klar, dass das Verhältniss von Breite zur Länge der Platte nicht über eine gewisse Grenze steigen darf, da sonst die transversale elektromotorische Kraft sich theilweise längs der Ränder der Platte A und B vermittelst der Zu- und Ableitungsstellen des Primärstromes ausgleichen würde und daher nicht der volle Effect in der (an a und b angelegten) Galvanometerleitung zu Stande käme. Hall hatte bei den meisten seiner Platten ein Dimensionsverhältniss $v = \frac{\beta}{\lambda}$ etwa $\frac{1}{3}$; es genügt dies in der That, um den vollen Effect zu erhalten, wie die folgenden Versuche zeigen.

Es wurden zwei Goldplättchen aus demselben Stücke, also von sehr nahe gleicher Dicke, zur Beobachtung passend hergerichtet. Für das eine war $\beta = 4{\cdot}4$, $\lambda = 2{\cdot}2$ Ctm., also $v = 2$, bei dem anderen war $\beta = 1{\cdot}8$, $\lambda = 2{\cdot}5$ Ctm., also v nahe $= \frac{3}{4}$; als beide von demselben Strome J durchflossen und in das gleiche Magnetfeld gebracht wurden, ergaben sich für e Werthe, welche nahezu im Verhältniss 1:2 standen. Darauf wurde die erste der Platten bei ungeänderter Länge schmäler gemacht, so dass $\beta = 0{\cdot}5$ Ctm., also $v = \frac{1}{4{\cdot}4}$ war; die beiden Platten lieferten nun Werthe für e im Verhältniss 6:5, und zwar gab wieder die Platte

mit grösserm v den kleinern Werth der transversalen elektromotorischen Kraft. Als endlich die beiden Plättchen auf die Dimensionsverhältnisse $v = \frac{1}{2 \cdot 1}$ resp. $\frac{1}{9}$ gebracht wurden, erhielt man Resultate, welche bis auf 1% übereinstimmten. Hiernach wäre ein Dimensionsverhältniss $v = \frac{1}{2}$ bis $\frac{2}{5}$ für die Richtigkeit des Resultates bereits hinreichend klein.

Analog waren die Ergebnisse einiger Versuche mit einer Wismuthplatte. Dieselbe hatte die Dicke $\delta = 0 \cdot 0482$ Ctm., war 7 Ctm. lang uud 1·14 Ctm. breit; sie hatte die Gestalt eines Kreuzes, die Drähte der derivirten Leitung waren fest an die kürzeren Kreuzesarme gelöthet, während als Elektroden des Primärstromes Messingleistchen dienten, welche an den langen Kreuzesarmen beliebig verstellt werden konnten.

Indem wir bei ungeänderter Breite β die Länge λ variirten, erhielten wir für $\frac{e\delta}{JM}$ folgende Werthe, welche sich auf die Stärke des magnetischen Feldes $M = 900$ beziehen:

$$v = \frac{\beta}{\lambda} = \frac{1}{1}, \quad \frac{e\delta}{JM} = 5 \cdot 61$$

$$\frac{2}{3} \qquad 6 \cdot 28$$

$$\frac{1}{6} \qquad 6 \cdot 29$$

Demnach wäre schon ein Dimensionsverhältniss $\frac{2}{3}$ ausreichend, um den vollen Effect zu erhalten.

Es ist, um das Auftreten der transversalen elektromotorischen Kraft im Magnetfeld zu constatiren, nicht unbedingt erforderlich, sich an die Form der rechteckigen Platten zu halten. So hat Righi[1] u. A. eine Methode angegeben, um in jedem beliebig gestalteten Plättchen den Effect nachzuweisen; zu einer genauen quantitativen Bestimmung desselben aber dürfte sie sich vielleicht weniger gut eignen.

[1] L. c.

Wir haben den Effect auch bei Platten aus Wismuth und Gold beobachtet, welche die Gestalt von Halbkreisen hatten. Die

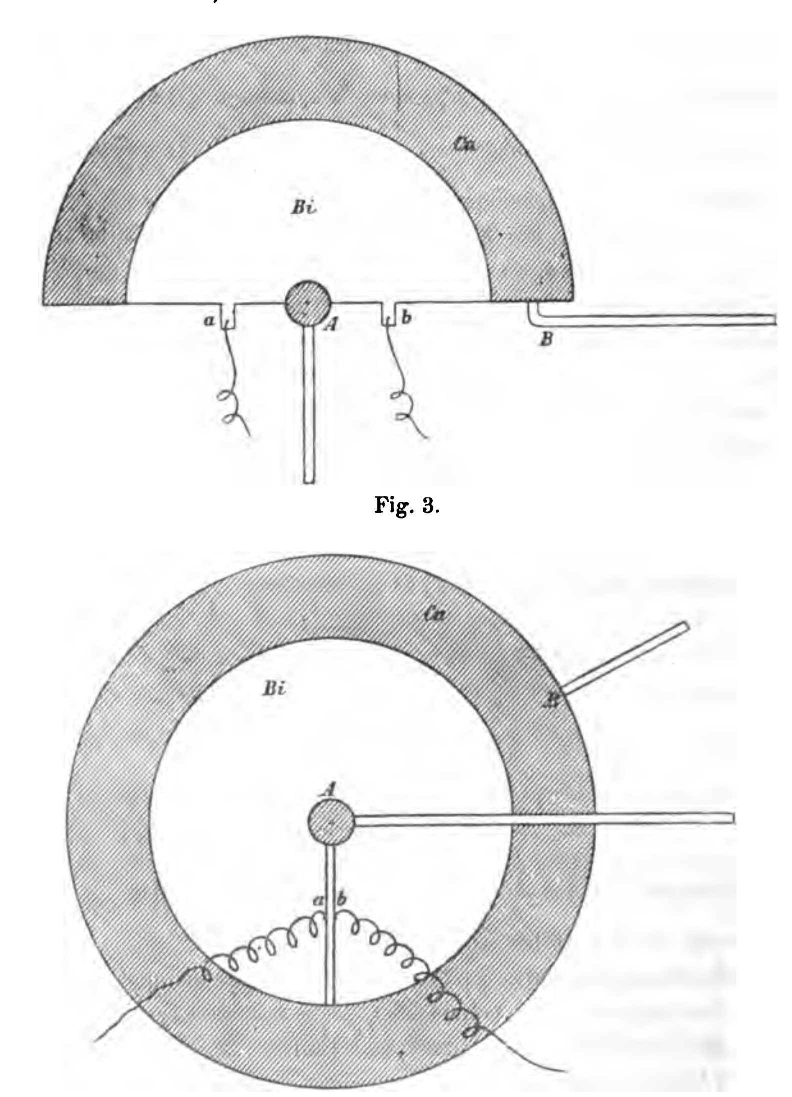


Fig. 3.

Fig. 4.

Zuleitung des Primärstromes wurde durch die Elektroden *A* und *B* (Fig. 3) vermittelt, von denen die eine durch eine im Centrum aufgesetzte kleine Kreisscheibe gebildet wurde, während die

andere die Peripherie des Halbkreises ist. Die Stromcurven sind also die Radien, vorausgesetzt, dass die Platte überall die gleiche Dicke besitzt. Als Hall-Elektroden dienen zwei auf den Begrenzungsradien gelegene Punkte *a* und *b*, welche nahe gleichen Abstand vom Centrum und daher auch nahe gleiches Potential haben. Die Formel zur Berechnung des Drehungsvermögens ist die gleiche wie bei den rechteckigen Platten; doch gilt sie ohne Correction — nach Boltzmann[1] — nur dann, wenn der Abstand der Hall-Elektroden vom Centrum der Platte (aA, bA) klein gegen den Radius derselben, dagegen gross gegen den Radius der centralen Elektrode ist; sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so erhält man R zu klein.

Ebenso liefert auch eine kreisförmige Platte (Fig. 4), welcher central (A) und rings an der Peripherie (B) der Strom zugeleitet wird, den transversalen Effect, wenn dieselbe nach der Richtung eines Radius aufgeschnitten, und mit zwei, zu beiden Seiten des Schlitzes einander gegenüberliegenden Hall-Elektroden *a* und *b* versehen wird. Derartige Versuche haben wir mit zwei Wismuthscheiben angestellt, welche rings an der Peripherie in Kupferringe gelöthet waren. Für die Berechnung des Drehungsvermögens gilt dasselbe, wie für die Halbkreisplatten; in beiden Fällen waren die experimentell gefundenen Werthe, da die oben angegebenen Bedingungen sehr unvollkommen erfüllt waren, bedeutend zu klein (im Vergleich zu den mit rechteckigen Platten erhaltenen).

Bei unseren absoluten Messungen des Drehungsvermögens verschiedener Metalle haben wir daher stets jene Form der Platten angewendet, welche ihnen der Entdecker des Phänomens gegeben hat, wobei wir aber, den oben mitgetheilten Erfahrungen gemäss, stets darauf geachtet haben, dass die Länge der Platten mehr als das doppelte ihrer Breite betrug; die Platten hatten also die Form eines Kreuzes, an dessen längere Arme der ganzen Breite entlang die Zuleitungsdrähte für den Primärstrom, an dessen kürzere Arme die Drähte für den derivirten Strom angelöthet waren. Bezüglich der Breite der Ableitungen für den transversalen Strom ist noch zu erwähnen, dass, wie directe

[1] Anz. d. kais. Akad. vom 20. Mai. 1886. Nr. XIII.

Versuche zeigten, dieselbe für die Stärke des Effectes unwesentlich ist, sobald die Ableitungsdrähte auf den Verlauf des Stromes in der Platte nicht störend einwirken können.

Es sei hier ein bemerkenswerther Satz angeführt, der sich gelegentlich der soeben beschriebenen Versuche herausgestellt hat. Vertauscht man bei einer Platte die Elektroden der derivirten Leitung mit jenen des Primärstromes und umgekehrt, so erhält man bei gleicher Intensität des Primärstromes und des magnetischen Feldes in beiden Fällen die gleiche transversale elektromotorische Kraft. Diesen Satz haben wir zunächst bei Platten von gewöhnlicher Form (Wismuth, Gold, Nickel...) bestätigt gefunden; er gilt aber auch für die oben beschriebenen Halbkreis- und Kreisplatten. So war z. B. in dem letzteren Falle (Fig. 4), wenn der Primärstrom in A und B zu- und abgeleitet wurde, dagegen a und b mit dem Galvanometer verbunden waren, der Unterschied der Nadeleinstellungen an diesem bei Erregung des Magnetfeldes in dem einen und dem anderen Sinne bis auf weniger als 1% demjenigen gleich, welchen man im gleichen Felde beobachtete, als der Primärstrom bei a und b ein- und austrat, A und B zum Galvanometer führten. Da in beiden Fällen der innere Widerstand der Platte gegen den der übrigen Galvanometerleitung zu vernachlässigen war, so waren demnach auch die durch den Magnet in der Platte geweckten transversalen elektromotorischen Kräfte einander gleich. Ebenso ergab sich, dass bei einer Wismuthplatte der gewöhnlichen Form die zwischen den Punkten c und d (Fig. 1) bei Commutirung der Feldrichtung auftretende Potentialdifferenz, während der Primärstrom die Platte der Länge nach durchfloss, die gleiche war (bis auf $^1/_2$%), wie in dem Falle, wo die Elektroden des primären und derivirten Stromes (AB und cd) vertauscht wurden. Hier lagen also zwei Elektroden im Inneren der Platte. Endlich hat sich sehr nahe Gleichheit des Effectes ergeben, als eine grosse quadratische Wismuthplatte (6 Ctm. Seitenlänge) mit vier auf ihrer Fläche ganz beliebig angeordneten Elektroden versehen wurde, mochte nun ein Paar derselben als primäre, das andere Paar als Hall-Elektroden gebraucht werden oder umgekehrt. Die Elektroden hatten die Gestalt sehr kleiner Kreise, welche auf die Platte aufgelöthet waren. (Über die theoretische Be-

gründung des Satzes für den Fall punktförmiger Elektroden s. den Nachtrag dieser Abhandlung).

Schliesslich sollen noch zwei Versuche erwähnt werden, von denen der eine eine Wismuthplatte betrifft, welche aus mehreren dickeren und dünneren Partieen zusammengesetzt war.

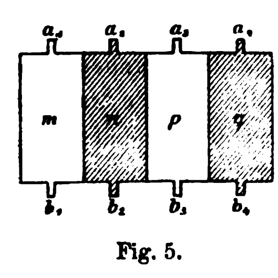


Fig. 5.

Die einzelnen Theile der Platte m, n, p, q (Fig. 5) hatten gleiche Länge und Breite, dagegen war die Dicke der Theile m und p, resp. 0·041 und 0·056 Ctm., jene von n und q 0·077 Ctm.; jeder Theil war mit eigenen Hall-Elektroden $a_1, b_1, \ldots a_4, b_4$ versehen, die Zuleitung des Primärstromes durch an den kurzen Seiten angelöthete Kupferstreifen vermittelt.

In einem Magnetfelde $M = 6700$ ergab sich der Werth für $\frac{e\delta}{JM}$ am grössten für $n(4\cdot7)$, am kleinsten für $q(2\cdot1)$, während für m und p dazwischen liegende Werthe (resp. 2·7 und 3·4) gefunden wurden. Die Erklärung der Verschiedenheit der Resultate ergibt sich leicht, wenn man den oben erwähnten Satz der Vertauschbarkeit der Primär- und der Hall-Elektroden zur Hilfe nimmt, da sowohl die Dichtigkeit des Primärstromes, den man (bei gleicher Gesammtintensität) successive bei den Hall-Elektroden ein- und austretend denkt, offenbar in den einzelnen Theilen der Platte eine sehr verschiedene sein muss, ausserdem aber ein Theil der durch die transversale elektromotorische Kraft erzeugten Ströme in den einzelnen Partieen der Platte selbst sich ausgleicht.

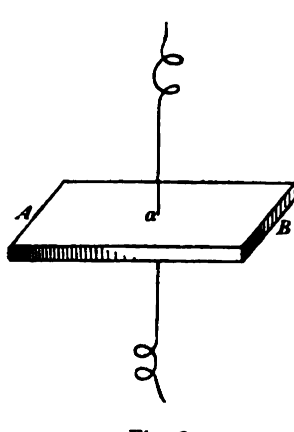


Fig. 6.

Der andere Versuch bezieht sich auf ein Wismuthstreifchen, welches mit seiner Ebene horizontal im Felde stand und dessen Hall-Elektroden auf der oberen und unteren Fläche in der Mitte aufgelöthet waren (Fig. 6); das Streifchen war 2·5 Ctm. lang, seine in die Richtung der Axe des magnetischen Feldes fallende

Dimension war 0·23 Ctm., die hier als Breite geltende Dimension (Distanz der derivirten Elektroden) 0·049 Ctm.; es ist also δ fast fünfmal so gross als β. Der Werth des mit dieser Platte bestimmten Drehungsvermögens war in guter Übereinstimmung mit dem für das gleiche Wismuth bei der gewöhnlichen Kreuzform der Platte (im gleichen magnetischen Felde) erhaltenen.

Die Untersuchungen verschiedener Forscher ergaben, dass bei ungeänderter Stärke des Magnetfeldes die erzeugte transversale elektromotorische Kraft der Intensität des Primärstromes proportional, dass somit das Drehungsvermögen von letzterem unabhängig ist. Dasselbe bestätigen im Allgemeinen unsere Messungen; Abweichungen, welche wir gelegentlich bemerkten, lassen sich wohl stets auf fremde Einflüsse, hauptsächlich Erwärmung der Platte durch stärkere Ströme, zurückführen.

Weniger einfach ist das Gesetz, nach welchem sich die Grösse der transversalen elektromotorischen Kraft durch die Intensität des magnetischen Feldes bestimmt; Proportionalität scheint nur bei einigen Substanzen und nur innerhalb gewisser Grenzen stattzufinden. In Betreff dieses Punktes hat Hall bei Nickel gefunden, dass das Drehungsvermögen bedeutend abnimmt, wenn die Intensität des Feldes steigt. Als M von 1670 bis 10720 zunahm, sank der Werth von R auf etwa $^6/_{10}$ seines Anfangswerthes; dagegen schien R bei Eisen in einem Feld von der Intensität 1000 kleiner zu sein, als in einem Feld 7500. Ein anderes Mal zeigte weiches Eisen eine sehr kleine Abnahme des R mit wachsender Intensität des Magnetfeldes.[1]

Es schien uns daher hauptsächlich von Interesse, durch ausgedehntere Beobachtungen für eine Anzahl von Substanzen den Verlauf der Werthe von R in seiner Abhängigkeit von der Intensität des magnetischen Feldes näher zu untersuchen.

Unsere Messungen, deren Ergebnisse weiter unten ausführlich mitgetheilt sind, erstrecken sich bisher auf folgende Metalle: Aluminium, Antimon, Blei, Cadmium, Cobalt, Eisen, Gold, Kupfer, Magnesium, Natrium, Neusilber, Nickel, Palladium, Platin, Silber, Stahl, Wismuth, Zink, Zinn; ausserdem auf Kohle und

---

[1] Phil. Mag. (5) 12 S. 157; 15 S. 341; 19 S. 419.

Tellur. Hiervon sind Cadmium, Natrium, Palladium, Neusilber, Kohle und Tellur bis nun, soviel uns bekannt, noch nicht untersucht worden.

Bei den Substanzen, welche starkes Drehungsvermögen besitzen, haben wir die Messungen meist auf zwei Exemplare, welche aus verschiedenen Quellen stammten, erstreckt und bei

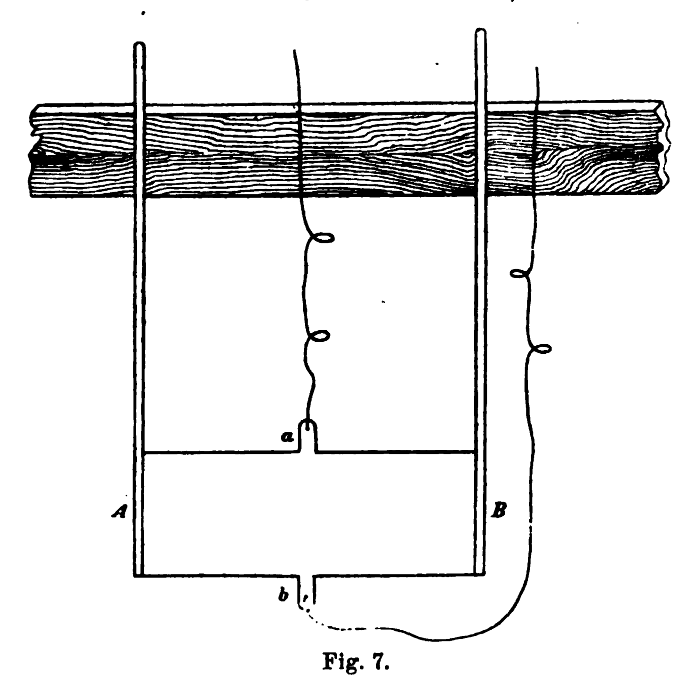


Fig. 7.

jedem möglichst verschiedene Werthe der Feldstärken gewählt; es sind dies Tellur, Wismuth, Antimon, Nickel, Cobalt, Eisen, Stahl; Wismuth wurde in zahlreichen Proben, Kohle dagegen nur in einem Exemplar untersucht. Von Substanzen, deren Drehungsvermögen merklich geringer, wurde der Effect für Natrium, Palladium, Silber, Cadmium, Neusilber, Zink und Aluminium an je zwei bis drei, für Gold an zehn Exemplaren gemessen; dagegen beschränkten wir uns bei Magnesium, Kupfer, Blei, Platin und Zinn auf je ein Exemplar.

Bei Metallen, welche in Blech ausgewalzt oder in dünne Blätter ausgeschlagen zu haben sind, ist die Herstellung der Platten sehr einfach; die anderen Metalle wurden geschmolzen,

auf eine heisse Eisenplatte ausgegossen und dann durch Sägen und vorsichtiges Befeilen für die Beobachtung passend hergerichtet. Die Zuleitungen bei den ganz dünnen Metallblättern (Gold, Zinn), welche aus Glas aufgezogen werden mussten, waren durch Stanniolelektroden vermittelt, an welche Messingklemmen fassten; wo es aber irgend anging, sind die Contacte durch Kupferdrähte, welche an die Platte mit einer leichtflüssigen Legierung angelöthet waren, hergestellt worden. Die Elektroden des Primärstromes, dickere Kupferdrähte, werden auf eine Holzleiste aufgekittet und dienen dann zugleich als Träger der Platte (siehe Fig 7). Diese Art der Herrichtung bietet den Vortheil, dass man die Platten, indem das Holzleistchen in ein passendes Stativ eingeklemmt wird, bequem in das Magnetfeld hineinstellen und die Pole einander bis auf kleine Distanz nähern kann, eine Hauptbedingung zur Erzeugung kräftiger Felder. Platten, welche kein Loth annahmen (*C*, *Al*) mussten vorher galvanisch verkupfert werden.

Bei Herstellung der Platten muss man natürlich zu erreichen suchen, dass die derivirten Elektroden möglichst nahe äquipotential sind. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so kann man sich bei Metallen, die grosses Drehungsvermögen besitzen, oft in einfachster Weise dadurch helfen, dass man durch Einschalten von Ballastwiderstand in die an a und b angelegte Galvanometerleitung die Nadel wieder in die Nähe der Ruhelage bringt; es wird meistens noch möglich sein, den transversalen Effect mit genügender Sicherheit zu beobachten. Falls dies aber nicht mehr angeht, kann man durch vorsichtiges Befeilen oder Abschaben der Platte die vorhandene Potentialdifferenz der Hall-Elektroden kleiner machen. Da dies nun oft mit Unbequemlichkeiten und Gefahr für die Platte verbunden ist, haben wir in den meisten Fällen vorgezogen, analog dem Poggendorff'schen Compensationsverfahren, an zwei Stellen der derivirten Leitung, welche durch einen sehr kleinen Widerstand n von einander getrennt sind, die Leitungsdrähte eines Hilfselements (Daniell) anzulegen und dadurch das Galvanometer stromlos zu machen. Neben dem Hilfselement ist ein grosser Widerstand geschaltet; der kleine Widerstand n kommt einfach zu jenem der derivirten Leitung hinzu.

Man kann auch, nach einem Vorschlage von Boltzmann, die Ableitungsstellen des transversalen Stromes dadurch leicht und schnell äquipotential machen, dass man jene, welche den grösseren Potentialwerth besitzt, mit dem Plattenende, bei welchem der Primärstrom die Platte verlässt, durch einen passenden Widerstand ω verbindet (Fig. 1).

In ganz ähnlicher Weise wie dies Hall ausgeführt hat, geschah nun die Messung der einzelnen zur Bestimmung von R erforderlichen Grössen. Ist w der Gesammtwiderstand der derivirten Leitung, i die Intensität des in derselben auftretenden transversalen Stromes, so hat man $R = \frac{iw}{JM} \delta$.

Zur Messung des Primärstromes J diente eine Tangentenbussole mit Spiegelablesung (deren Reductionsfactor T auf absolutes Mass bekannt war); zu jener des derivirten Stromes i ein Wiedemann'sches Galvanometer von kleinem Widerstande (gegen 1 S. E.) mit astatischem Nadelpaar: über dem in der Kupferhülse schwebenden Ringmagnet war nämlich auf der Axe noch eine kleine magnetisirte Stahllamelle befestigt. Ein unter dem Galvanometer, also näher dem Ringmagnet befindlicher kleiner Magnetstab erhöhte noch die Empfindlichkeit. Der Ring war mit feinem Papier beklebt und dadurch die Dämpfung vergrössert. Bei der Mehrzahl unserer Messungen war der Reductionsfactor G dieses Galvanometers circa $\frac{1}{13000}$.

An Tangentenbussole und Galvanometer hatten die Ablesescalen die gleiche Distanz (1975 Scth.) von den Spiegeln; eine gegenseitige Einwirkung der beiden Instrumente konnte wegen ihrer grossen Entfernung von einander (12 Met.) nicht stattfinden.

Beobachtet man am Galvanometer den Stellungsunterschied Δ der Nadel bei Commutirung des magnetischen Feldes (M_c) und ist a die einseitige Ausweichung, welche der Primärstrom an der Tangentenbussole erzeugt, so ist also

$$R = \frac{G}{T} \frac{\Delta}{a} \frac{w}{M_c} \delta;$$

dieser Werth gehört zur absoluten Feldstärke $M = \frac{M_c}{2}$.

Das in dem Ausdrucke vorkommende Verhältniss der Reductionsfactoren wurde dadurch bestimmt, dass ein wiederholt und sehr genau bestimmter Neusilberdrahtwiderstand z in den Leitungskreis der Tangentenbussole gebracht und von den Enden dieses Widerstandes Drähte zum Galvanometer geführt wurden; in die Leitung des letzteren waren grosse bekannte Widerstände eingefügt und man beobachtete gleichzeitig die Ablenkungen, welche ein Strom an der Tangentenbussole (α) und am Galvanometer (β) hervorbringt. Heisst W der Gesammtwiderstand der Galvanometerleitung, so ist das Verhältniss der Reductionsfactoren

$$\frac{T}{G} = \frac{W}{z} \cdot \frac{\beta}{\alpha};$$

dabei ist z gegen W sehr klein vorausgesetzt. Bei den Vergleichungen, deren stets mehrere mit verschiedenen z gemacht wurden, war $\frac{W}{z}$ mindestens 10000; das Verhältniss $\frac{T}{G}$ wurde nach jeder Reihe von Messungen bestimmt; es variirte von einem Tag zum andern mitunter um 1—2°/₀.

Zur Controle wurde auch zuweilen von zwei Stellen der Leitung, zwischen denen sich die Tangentenbussole befand, eine Abzweigung zum Galvanometer hergestellt; dann wird zwischen die Ableitungsstellen neben die Tangentenbussole noch ein bekannter Widerstand z' geschaltet und jedesmal gleichzeitig an beiden Bussolen abgelesen.

Durch Hinzufügen von z' nimmt die Nadelausweichung (α) der Tangentenbussole ab (α'), während jene (β) am Galvanometer grösser wird (β'); man hat

$$\frac{T}{G} = \frac{W}{z'}\left(\frac{\beta'}{\alpha'} - \frac{\beta}{\alpha}\right)$$

Hiebei braucht weder z', noch der ursprünglich zwischen den Abzweigungsstellen vorhandene Widerstand gegen W klein zu sein. Auch diese Vergleichung wurde jedesmal mit verschiedenen Widerständen z' vorgenommen.

Verwendet man das Wiedemann'sche Galvanometer sowohl zur Messung von i als auch von J, indem man zur Bestim-

mung des letzteren von den Enden eines kleinen Widerstandes z_0 einen abgezweigten Strom in das (mit Ballast versehene) Galvanometer führt, so hat man einfach

$$R = \frac{\Delta}{b} \frac{z_0}{W} \frac{w}{M_e} \delta,$$

wo b die Ausweichung der Nadel bedeutet, wenn der Zweigstrom das Galvanometer durchfliesst und W wie oben den Widerstand der Galvanometerleitung.

Zur Bestimmung des Widerstandes der derivirten Leitung w, welche das sehr empfindliche Galvanometer enthält, verwendeten wir das Instrument selbst; es wird der Kreis der derivirten Leitung an einer Stelle unterbrochen und daselbst mit den Enden eines kleinen Widerstandes $n = 0 \cdot 082$ S.E. verbunden, an denen eine constante Potentialdifferenz herrscht. Durch n fliesst nämlich der Strom eines constanten Elementes (Daniell), in dessen Leitung sich noch ein grosser Widerstand befindet. Man beobachtet die Ausweichungen s und s', welcher der ins Galvanometer fliessende Zweigstrom an diesem hervorruft, bevor und nachdem ein gewisser Widerstand ζ aus einem Stöpselrheostaten in die Galvanometerleitung eingeschaltet ist. ζ wird so gewählt, dass s' etwa die Hälfte von s beträgt. Da n gegen den übrigen Widerstand in der Leitung des Daniell'schen Elementes verschwindet, so ist

$$w = \zeta \frac{s'}{s - s'} - n.$$

Wegen der in der Galvanometerleitung stets vorhandenen mehr oder weniger starken Thermoströme ist es nöthig, die Messung von w bei beiden Richtungen des vom Element gelieferten Sromes zu machen.

Es sei noch bemerkt, dass alle verwendeten Widerstände auf die Angaben eines aus neuerer Zeit stammenden Etalons von Siemens und Halske bezogen wurden.

Eine andere Art der Bestimmung von $\frac{e}{J}$, auf welche wir durch die oben erwähnte Compensationsmethode mit angelegtem Nebenschluss geführt worden sind, besteht darin, dass man nach

Erregung des Magnetfeldes die Hall-Elektroden durch einen passenden, zwischen einer primären und einer derivirten Elektrode angelegten Widerstand auf gleiches Potential bringt und hierauf das Magnetfeld commutirt, wobei dann der Nebenschluss, der das an die Hall-Elektroden angelegte Galvanometer stromlos macht, ein anderer sein wird. Es lässt sich dann das Drehungsvermögen in folgender Weise berechnen:

Seien A und B (Fig. 1) die Ein- und Austrittsstellen des Primärstromes J, a und b die Elektroden des derivirten Stromes, welche im Allgemeinen auch ohne Erregung des Feldes ungleiche Werthe des Potentials haben werden, und zwar sei der Potentialwerth in a um ε' grösser als jener in b. Durch Anlegen eines Widerstandes ω zwischen a und B sollen aber a und b äquipotential gemacht werden; es wird dann durch ω ein Strom von gewisser Intensität j fliessen. Heisst F die Potentialdifferenz zwischen den (äquipotential gemachten) Stellen (a, b) und B, so gilt $j\omega = F$.

Denselben Effect, welchen der Nebenschluss ω hat, kann man sich auch dadurch hervorgebracht denken, dass man, während A und B auf einem bestimmten gemeinschaftlichen Potential erhalten werden (indem man etwa diese Plattenränder durch einen kurzen Schluss verbindet) in a ein um y grösseres Potential herstellt. Es würde dann von a nach den Rändern A und B ein Strom von der Intensität j fliessen, so dass $y = -j\Omega$, unter Ω den Widerstand der Platte zwischen den verbundenen Rändern (A, B) und a verstanden; j muss negativ genommen werden, weil dieser Strom die Richtung von (A, B) gegen a haben würde: der hierbei in b vorhandene Potentialwerth soll mit σy bezeichnet werden.

Setzen wir der Einfachheit halber den Werth des Potentials in B gleich Null, so sei im uncompensirten Zustande in A der Potentialwerth E', an der Stelle b sei er $\gamma E'$, endlich in a sei er $\gamma E' + \varepsilon'$. Indem wir nun zu dem in a vorhandenen Potentialwerth das Potential y dazu geben, werden die Stellen a und b äquipotential; dadurch werde der Potentialwerth der Elektrode A in E verwandelt und der gemeinschaftliche Potentialwerth in a und b wird F (das Potential in B wieder gleich Null angenommen); man hat somit

Potentialwerth in a: $F = \gamma E + \varepsilon + y$

b: $F = \gamma E + \sigma y$,

somit $y = \frac{-\varepsilon}{1-\sigma}$; ε bedeutet den Werth, in welchen ε' übergeht, wenn E' sich in E verändert. Es folgt wegen

$$j\omega = F = \gamma E + \sigma y \text{ und } -j\Omega = y$$

$$\omega = -\Omega \frac{\gamma E + \sigma y}{y} = \Omega \left[\gamma \frac{E}{\varepsilon}(1-\sigma) - \sigma\right] \qquad 1)$$

$$\varepsilon = \frac{\gamma E(1-\sigma)\Omega}{\omega + \sigma\Omega}$$

oder auch, da Ω im Allgemeinen klein gegen ω, und σ ein kleiner Bruch ist, mit hinreichender Genauigkeit

$$\varepsilon = \frac{\gamma E(1-\sigma)\Omega}{\omega}. \qquad 2)$$

Die Formel 1) lässt sich leicht durch den Versuch prüfen; einige Berechnungen des ω für verschiedene Goldplatten aus Ω, $\frac{E}{\varepsilon}$, σ und γ, wobei letztere Verhältnisse an einem Potentialgalvanometer gemessen wurden, ergaben sehr genau den direct durch das Experiment bestimmten Werth des Compensationswiderstandes ω.

Es werde nun die compensirte Platte in ein Magnetfeld M gebracht; zwischen a und b tritt dann die elektromotorische Kraft e des Hall-Effects auf und es mögen diese Punkte wieder auf gleiches Potential gebracht werden, indem ω in ω_1 geändert (vermehrt) wird. Man hat dann zwischen a und b sehr nahe die Differenz $\varepsilon - e$ der Potentialwerthe compensirt und entsprechend der Gleichung 2) auch nahe

$$\varepsilon - e = \frac{\gamma E(1-\sigma)\Omega}{\omega_1}.$$

Durch Substitution des Werthes ε aus 2) folgt

$$e = \gamma E(1-\sigma)\Omega\left(\frac{1}{\omega} - \frac{1}{\omega_1}\right)$$

und daher

$$R = \frac{e\delta}{JM} = \frac{\gamma(1-\sigma)\Omega(\omega_1-\omega)\delta S}{M\omega\,\omega_1},$$

indem wir noch $\frac{E}{J}$ durch S, den Leitungswiderstand der Platte zwischen A und B, ersetzen.

Werden die Versuche, wie dies thatsächlich stets geschah, in der Weise angestellt, dass das Magnetfeld durch Commutirung des den Elektromagnet erregenden Stromes von einem Werthe $+M$ in $-M$ geändert wird, und ist ω_2 der Compensationswiderstand für das letztere Feld, so ist auch

$$e = \gamma E(1-\sigma)\Omega\left(\frac{1}{\omega_2}-\frac{1}{\omega}\right), \text{ also } \frac{1}{\omega} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\omega_1}+\frac{1}{\omega_2}\right),$$

folglich

$$R = \frac{\gamma(1-\sigma)\Omega(\omega_1-\omega_2)\delta S}{2M\omega_1\omega_2}. \qquad 3)$$

Wir haben in einigen Fällen die Bestimmungen nach dieser Formel ausgeführt; es sei erlaubt, ein Beispiel anzuführen.

Für ein Goldblatt, dessen Dicke $\delta = 1{\cdot}05.\ 10^{-5}$ Ctm. (durch Wägung erhalten) betrug, war

$$\sigma = 0{\cdot}066,\ \gamma = 0{\cdot}501,\ \Omega = 3{\cdot}18 \text{ S.E.},\ S = 1{\cdot}691 \text{ S.E.}$$

Die bei Commutirung der Richtung des Magnetfeldes zur Compensirung erforderlichen Widerstände waren im Mittel $\omega_1 = 516{\cdot}0$, $\omega_2 = 479{\cdot}6$ S.E.; die Intensität des Feldes $M = 3337$; hiemit folgt nach 3) [1]

$$R = 536 \cdot 10^{-6}.$$

Die nach der gewöhnlichen Methode ausgeführte Bestimmung ergab bei der gleichen Feldstärke

$$R = 528 \cdot 10^{-6}.$$

In Anbetracht des Umstandes, dass bei der ersten Bestimmung die Messung ganz anderer Grössen zur Ermittlung von $\frac{e}{J}$ vorgenommen worden ist, namentlich aber wegen der vielen,

---

[1] Es ist in Gleichung 3) nur erforderlich, einen der Widerstände Ω oder S in absolutem Mass zu messen; die Siemens-Einheit wurde $0{\cdot}942.10^9$ angenommen.

einzeln zu messenden Grössen ist die Übereinstimmung immerhin eine ganz befriedigende.

Endlich könnte man auch die Potentialdifferenz, welche an den Hall-Elektroden durch die Magnetkraft des Feldes geweckt wird, direct mit dem Elektrometer oder einem Potentialgalvanometer bestimmen, doch ist dieses Verfahren natürlich nur bei Substanzen, für welche die transversale elektromotorische Kraft beträchtlicher ist, empfehlenswerth (Leduc, C. R. 98).

Wir haben gelegentlich einige Bestimmungen bei Wismuth in dieser Weise ausgeführt, um festzustellen, dass beim Vorhandensein des derivirten Stromes i in einer Galvanometerleitung von verhältnissmässig geringem Widerstande kein merklich verschiedener Werth von R sich ergibt, als in dem Falle, wo man den Strom i mit so geringer Intensität zu Stande kommen lässt, dass man dadurch nur die Potentialdifferenz an den (als unverbunden anzusehenden) Hall-Elektroden misst. Der Strom J wurde hiebei so getheilt, dass ein Zweig aus einem kleinen (1 S. E.), der andere aus einem grossen Widerstand (800 S. E.) gebildet war; an den Endpunkten einer $^1/_{10}$ S. E., welche sich bei dem grossen Widerstand befand, wurde die Potentialdifferenz gemessen und diese mit e verglichen; man erhält dadurch sofort $\frac{e}{J}$. Das Galvanometer hatte hier dünndrähtige Rollen von zusammen über 100 S. E. Widerstand, der Plattenwiderstand zwischen den Hall-Elektroden ist dagegen völlig verschwindend. Der Versuch ergab — wie zu erwarten — keine Unterschiede, die nicht innerhalb der Beobachtungsfehlergrenzen liegen.

Dessgleichen wurden bei den Messungen sehr häufig noch Widerstände verschiedener Grösse als Ballast in die Galvanometerleitung eingefügt; es liess sich auch hiebei niemals ein deutlicher Einfluss der Intensität des derivirten Stromes auf die Grösse des Effectes nachweisen.

Die Dicke δ der Platten wurde, wo es irgend anging, direct mit zwei Dickemessern (von denen der eine noch $^1/_{500}$, der andere $^1/_{250}$ Mm. angab) an mehreren Stellen ausgewerthet. Falls die Platte zu dünn war, wurde die Dicke aus dem Gewichte berechnet; in vielen Fällen ist sie nach beiden Methoden bestimmt worden und der Mittelwerth genommen. Bei Blattgold

konnte man lediglich den aus der Wägung erhaltenen Werth nehmen, weil die Bestimmung der Dicke aus dem elektrischen Leitungswiderstand stets offenbar viel zu kleine Werthe lieferte.[1]

Es erübrigt noch, über den benutzten Elektromagnet und die Bestimmung der Intensität des magnetischen Feldes Einiges zu sagen.

Das magnetische Feld wurde von einem nach Rhumkorff eingerichteten Elektromagnet mit horizontaler Axe erzeugt. Flache, kreisförmige, in die Kerne eingeschraubte Eisenstücke von 5 Ctm. Durchmesser bildeten die Polstücke; die verticalen Polflächen hatten stets eine nur kleine Distanz von einander, wodurch die Intensität des Feldes sehr bedeutend gesteigert wird, so dass wir schon mit einer geringen Zahl Bunsen'scher Elemente verhältnissmässig sehr kräftige Felder erzielten. Innerhalb des Raumes, in dem sich die Hall-Elektroden der Platten befanden, war das magnetische Feld als sehr nahe homogen anzusehen; nur gegen den Rand hin nimmt die Intensität desselben ein wenig (gegen 2%) zu. Der Widerstand der beiden Drahtrollen des Elektromagnets betrug etwas über 2 S.E.

Die Zunahme der Feldstärke M mit der Anzahl der zur Magnetisirung verwendeten Bunsen-Elementen mag aus folgenden Angaben, welche bei einer Distanz der Polflächen von 0·5 Ctm. erhalten wurden, ersehen werden:

Zahl der Elemente	M (cgs)
1	661
2	1325
3	1956
4	2670
6	3610
9	4610
12	5370

Über die Abhängigkeit, welche die Feldstärke von der Distanz der Polflächen d hat, geben die weiteren Tabellen Aufschluss; unter C ist die Intensität des den Elektromagnet erregenden Stromes im absoluten Mass verstanden.

[1] S. Hall, Phil. Mag. (5) 10 S. 301.

$C = 0 \cdot 156$	$d =$	0·25	0·4	0·6	0·8	1·0 Ctm.
	$M =$	5150	3380	2350	1780	1480
	$Md =$	1287	1352	1410	1424	1480
$C = 0 \cdot 438$	$d =$	0·25	0·4	0·6	0·8	1·0
	$M =$	10840	7790	5890	4680	3996
	$Md =$	2710	3116	3534	3744	3996

Die Feldintensität nimmt weniger rasch ab, als die Polflächendistanz wächst; doch ändert sich Md im ersten Falle nur im Verhältniss 6 : 7, im zweiten Falle im Verhältniss 2 : 3, während d von 1 bis 4 zunimmt.[1] Die angegebenen Zahlenwerthe gelten für die Mitte zwischen den Polen, die Feldstärke unmittelbar an einer Polfläche ergab sich (bei beiden Werthen C) um etwa $^3/_4$% grösser.

Zwischen die Flachpole mussten, wenigstens bei kleineren Distanzen d, wo sich die Eisenkerne bei Erregung des Magnetismus stark gegen einander biegen, um die eingebrachten Platten vor dem Zerdrücktwerden zu schützen, Messingstücke eingeschoben werden; dieselben durften natürlich das bequeme Ein- und Ausführen der Metallplatten, sowie der zur Feldbestimmung dienenden Inductoren nicht behindern. Es wurde nämlich zur Ermittlung der Stärke des Feldes M die Inductionswirkung, welche in einer kreisförmigen, ins Feld gebrachten Drahtwindung bei Umkehr des den Elektromagnet erregenden Stromes entstand, mit derjenigen verglichen, welche ein Erdinductor beim Umlegen durch die horizontale Erdkraft H lieferte.[2]

---

[1] S. das hievon abweichende Verhalten des von Quincke (Wied. Ann. 24, S. 356, 1885) benutzten Elektromagnets mit Polen von 14 Ctm. Durchmesser.

[2] Bei den ersten Versuchen mit auf Glas aufgezogenen Goldplatten war ein Rahmen verwendet, in den sich die Glasplatten leicht einsetzen und mit diesem zwischen die Pole bringen liessen. Der Inductor (siehe unten) war an diesem Rahmen festgemacht, ein Herausbewegen desselben zur Messung des Feldes hiebei nicht möglich. Das Verfahren der Stromcommutirung haben wir auch bei den späteren Beobachtungen beibehalten, theilweise weil das Herausbewegen bei grosser Nähe der Polflächen für den Inductor mitunter gefahrvoll schien. Doch überzeugten wir uns durch besondere Versuche, dass das von uns angewendete Verfahren keine merklich fehlerhaften Werthe der Feldstärken geliefert hat.

Die Messung der Inductionsstösse geschah an einem Meyerstein'schen Galvanometer, dessen Magnetpaar eine Schwingungsdauer von etwa 12 Secunden hatte. Die Fläche F des Erdinductors war, da die Dimensionen des Apparates nicht genau bekannt sind, durch Vergleichung mit einer Rolle von bekannter Fläche aus der elektromagnetischen Fernwirkung bestimmt worden; hiernach war $F = 41800$ □ Ctm. Die Ermittlung des Werthes der Horizontalintensität an der Stelle, wo der Erdinductor stand, wurde im Laufe der Beobachtungen zweimal vorgenommen; es fand sich $H = 0{\cdot}2105$.

Der ins Feld gebrachte Inductor bestand aus einem, in die Nuth einer kreisförmig abgedrehten Kammassescheibe eingelegten Drahte; derselbe war mit Seide übersponnen und gefirnisst, seine Enden zopfförmig umeinander gewickelt. Die Fläche f des Inductors erhält man ziemlich genau, wenn man die Abstände von acht äquidistant liegenden Peripheriepunkten von einem nahe dem Centrum befindlichen Punkte misst und das Mittel der Quadrate nimmt. Solcher Inductoren haben wir im Ganzen sechs von verschiedener Grösse gefertigt; die Flächen betrugen zwischen 12 und 17 □ Ctm. Ist der Ausschlag der Nadel des ballistischen Galvanometers bei Commutirung der Richtung des Feldes b, beim Umlegen des in derselben Leitung befindlichen Erdinductors B, so ist

$$M_e = 2M = \frac{2FH}{f} \cdot \frac{b}{B}.$$

Jede solche Bestimmung wurde zweimal bei abwechselndem Sinne der Commutirung des Feldes gemacht, sodann ein vor dem Galvanometer befindlicher Stromwender umgelegt und der Versuch wiederholt, so dass jede Angabe das Resultat aus vier Einzelbeobachtungen ist. Die Entfernung des Elektromagnetes vom Wiedemann'schen Galvanometer war 16 Meter, vom Meyerstein'schen circa 11 Met.; übrigens war der Elektromagnet so gestellt, dass er auf beide Instrumente eine möglichst geringe directe Fernwirkung übte.

Die Bestimmung des Drehungsvermögens einer Platte geschah gewöhnlich in der Weise, dass zuerst der Primärstrom abgelesen, sodann der Stellungsunterschied Δ am Galvanometer

bei mehrmaliger Commutirung der Richtung des Feldes beobachtet wurde, hierauf der Primärstrom commutirt und wiederum eine Anzahl Ablesungen von Δ gemacht; zum Schluss noch einmal der Primärstrom gemessen wurde. Die Stärke des Feldes bestimmten wir anfänglich vor und nach jeder solchen Beobachtung; da sich aber herausstellte, dass sie sich selbst während längerer Zeit nur sehr wenig änderte, begnügten wir uns häufig mit einer einmaligen Bestimmung. Den Stellungsunterschied Δ bei beiden Richtungen des Stromes J zu beobachten, ist unumgänglich nothwendig, weil derselbe fast immer in beiden Fällen etwas verschieden ist. Es rührte dies zum Theil von der, allerdings geringen, directen Fernwirkung des Elektromagnets her; zum Theil ist die Ursache hievon, besonders beim Wismuth, in dem Auftreten der bei dieser Gelegenheit von uns beobachteten „thermomagnetischen" Ströme[1] zu suchen, welche zufälligen Wärmeströmungen in der Platte ihre Entstehung verdanken.

So beobachtet man denn auch bei Wismuthpatten, ohne dass ein Primärstrom dieselben durchfliesst, öfters einen deutlichen Stellungsunterschied am Galvanometer der derivirten Leistung, wenn das Magnetfeld in dem einen und dem andern Sinne erregt wird, welcher, wie man sich leicht überzeugt, nicht etwa von der directen Fernwirkung des Magnets herrührt.

Bisweilen, besonders bei Tellur, Wismuth und Antimon störten Thermoströme, und war es dann nothwendig, die Platten sorgfältig vor Luftzug zu schützen; die Anwendung eines Wassertroges war bei starken Feldern wegen der Nähe der Pole nicht möglich. Im Allgemeinen aber waren die Einstellungen der Galvanometernadel regelmässig und sicher, so dass je vier bis sechs Ablesungen bei beiden Richtungen des Primärstromes genügten, um einen zuverlässigen Werth von Δ zu erhalten.

Es mögen nun die näheren Angaben der für eine Anzahl von Substanzen erhaltenen Werthe des Drehungsvermögens folgen; den Zahlen liegt, wie schon erwähnt, das absolute (*cgs*) Mass zu Grunde. Das Vorzeichen des Drehungsvermögens *R* ist wie bei Hall verstanden.

---

1 Anz. der kais. Akad. d. W. zu Wien, 16. Mai 1886. Nr. XIII.

Aluminium.

Es wurden Platten aus drei Proben dieses Metalls, die verschiedenen Quellen entstammten, untersucht; alle drei waren als chemisch rein bezeichnet.

	δ	R	M
Nr. 1	0·0059 Ctm.	-365.10^{-6}	9900
Nr. 2	0·0209	-341.10^{-6}	9430
Nr. 3	0·0116	-385.10^{-6}	8550

Antimon.

Zwei Proben; Nr. 1 erhielten wir aus dem hiesigen chemischen Institute, Nr. 2 war aus der Fabrik von H. Trommsdorff in Erfurt als chemisch rein bezogen.

	δ	R	M
Nr. 1	0·125	+0·189	1550
		189	3970
		192	4080
		188	6420
		186	9900
		179	15970
Nr. 2	0·0954	+0·0916	1550
		897	8500

Cadmium.

Zwei Proben; Nr. 1 aus dem chemischen Institute, Nr. 2 war aus möglichst reinem Metalle durch Sublimation erhalten; wir verdanken die Herstellung der Güte des Herrn Professors A. Schuller in Budapest.

	δ	R	M
Nr. 1	0·061	$+500.10^{-6}$	9430
		540	13530
Nr. 2	0·0209	$+540.10^{-6}$	9430
		550	12370

Cobalt.

Zwei Proben gewalzten Bleches; Nr. 1 wurde uns von Herrn Prof. H. Schwarz überlassen, Nr. 2 erhielten wir aus dem Nickelwalzwerke in Schwerte (Westphalen).[1]

[1] Unter M ist auch bei den stark magnetisirbaren Metallen Cobalt, Eisen (Stahl), Nickel die Feldintensität angeführt, welche nach Entfernung der Platten zwischen den Polen herrscht. (Vergl. Hall.)

	δ	R	M
Nr. 1	0·025	+0·0150	1550
		152	2880
		155	3970
		160	5650
		154	7900
		149	8700
		137	13530
Nr. 2	0·0429	+0·00459	5650
		346	14150

Eine nachträgliche Analyse ergab, dass Nr. 1 sehr stark eisenhältig war, während Nr. 2 nur sehr geringe Mengen Eisen aufwies; ausserdem enthielten beide Proben Spuren von Nickel.

Eisen.

Von den zwei untersuchten Proben war Nr. 1 aus einer Scheibe von möglichst reinem, kohlenstofffreiem Metalle hergestellt; das Eisen stammte aus dem Walzwerke zu Pichling (Steiermark); Nr. 2 war eine dünne, gewalzte Platte (käuflich) wie sie zu Telephonmembranen verwendet wird.

	δ	R	M
Nr. 1	0·0172	+0·01046	1550
		1073	3000
		1126	5750
		1051	9430
		1031	11350
Nr. 2	0·00868	+0·00668	3000
		716	5750
		654	9430
		632	11320

Stahl.

Zwei Proben von dünnem Blech, welches unter der Bezeichnung „Federblech“ im Handel zu haben ist.

	δ	R	M
Nr. 1	0·0041	+0·0175	2540
		166	3380

Jede der für *R* angeführten Zahlen ist das Ergebniss aus vier, bei wenig verschiedenen Werthen der Feldstärke angestellten Einzelmessungen.

	δ	R	M
Nr. 2	0·00427	+0·0158	1550
		157	4720
		150	9320
		144	12370

Gold.

Es wurden im Ganzen zehn verschiedene Platten untersucht. Nr. 1, aus Ducatengold durch Aushämmern erhalten, hatte eine sehr grosse Dicke im Vergleiche gegen Nr. 2 bis 10, welche aus echtem Blattgold bestanden; das Material von Nr. 2 und 3 war in einer Kunsthandlung gekauft worden, Nr. 4 bis 10 aus demselben Stück geschlagen vom Goldschläger bezogen. Die Goldfolie war, wie schon erwähnt, auf Glas geklebt und die Stromleitungen durch Stanniol vermittelt, gegen welches Klemmschrauben gepresst waren.

	δ	R	M
Nr. 1	0·00392	-711.10^{-6}	9010
		732	9320
		738	12370
Nr. 2	$0·981.10^{-5}$	-572.10^{-6}	4030
		586	4060 [1]
Nr. 3	$1·05.10^{-5}$	-528.10^{-6}	3340 [2]
		536	3340 [1]
Nr. 4	$1·07.10^{-5}$	-638.10^{-6}	2190 [3]
Nr. 5	$1·05.10^{-5}$	-621.10^{-6}	1870
		620	3150
Nr. 6	$3·44.10^{-5}$	-642.10^{-6}	3700 [3]
Nr. 7	$3·65.10^{-5}$	-730.10^{-6}	3500

---

[1] Dieses Resultat folgte aus der Messung der Compensationswiderstände ω_1 und ω_2.

[2] Resultat aus 7 Einzelversuchen.

[3] Zwei Einzelversuche.

Nr. 8	$3\cdot41.10^{-5}$	-686.10^{-6}	3460
Nr. 9	$8\cdot83.10^{-5}$	-704.10^{-6}	2120 [1]
Nr. 10	$9\cdot13.10^{-5}$	-642.10^{-6}	3950

Endlich haben wir auch mit einer Goldschichte, welche auf einer Glasplatte eingebrannt war, den transversalen Effect erhalten. Zur Herstellung der Schichte wurde auf die Glasplatte Glanzgold aufgetragen und nach dem Trocknen in einer Muffel eingebrannt, wobei eine äusserst dünne Metallhaut auf dem Glase fest haftend zurückbleibt; die Dicke derselben (auf chemischem Wege von Herrn Prof. H. Schwarz bestimmt) war etwa $0\cdot45.10^{-5}$ Ctm., R ergab sich beiläufig 600.10^{-6}.

Nickel (in Blechform).

Zwei Proben; Nr. 1 aus der technologischen Sammlung des Herrn Prof. Schwarz, Nr. 2 aus dem Nickelwalzwerke in Schwerte.

	δ	R	M
Nr. 1	0·0260	—0·01777	5750
		789	13530
„ 2	0·00997	—0·02420	1550
		2230	3970
		2050	5750
		1486	8500
		1084	11300
		823	15850

Bildet man die Producte $R \cdot M$, so erhält man eine Reihe von ansteigenden Zahlenwerthen.

Palladium.

Zwei Platten verschiedener Dicke wurden verwendet, das Material stammte aus der chem. Fabrik von C. A. Kahlbaum.

	δ	R	M
Nr. 1	0·0154	—0·00115	5800
		113	8500
		114	13080 [2]

[1] Drei Versuche mit veränderter Intensität des Primärstromes (4:5:9).

[2] Mittelwerth aus zwei Versuchen bei wenig verschiedenen M.

	δ	R	M
Nr. 2	0·0217	—0·00099	11300
		106	13530

Beladung des Palladiums mit Wasserstoff schien keine Änderung des R zu verursachen.

Silber.

Wir verwendeten ein dünnes (angeblich chemisch reines) Silberblech Nr 1, und eine auf Glas niedergeschlagene Silberschichte (Spiegel) Nr. 2; die Dicke der letzteren wurde auf chemischem Wege ermittelt.

	δ	R	M
Nr. 1	0·00518	$-\ 832.10^{-6}$	9160[1]
		834	12370
Nr. 2	$2{\cdot}6.10^{-5}$	-1500.10^{-6}	1970

Die grosse Verschiedenheit der Werthe R hat vermuthlich darin ihren Grund, dass die Molekularstructur beider Silberproben eine wesentlich andere war.

Zink.

Drei Proben verschiedener Provenienz; Nr. 1 war eine aus gewöhnlichem Zinkblech hergestellte Platte, Nr. 2 ein sehr dünn gewalztes Blech (enthielt vermuthlich eine geringe Menge Eisen), Nr. 3 eine Platte aus reinem Metall (aus dem chemischen Institute).

	δ	R	M
Nr. 1	0·00563	$+370.10^{-6}$	9900
Nr. 2	0·0171	$+896.10^{-6}$	5800
		860	9990
Nr. 3	0·00884	$+406.10^{-6}$	5370
		410	8550

Natrium.

Die Platten wurden durch Pressen zwischen Glimmerplatten hergestellt. Ein frisch beschnittenes Stück des Metalls wird auf

[1] Mittelwerth aus zwei Versuchen bei wenig verschiedenen M.

eine Glimmerplatte gelegt, auf welcher zwei parallele Platinstreifchen mit etwas Wachs derart befestigt sind, dass dieselben die Zuleitungen für den Primärstrom bilden; zwei andere Platinstreifchen sind so befestigt, dass sie die Elektroden für den derivirten Strom abgeben. Eine zweite kleinere Glimmerplatte, welche die Grösse der herzustellenden Natriumplatte hat, wird aufgelegt und das Ganze zwischen zwei starken Eisenplatten unter eine Druckpresse gebracht; man entfernt dann das an den Seiten herausgepresste Metall und bestreicht die Ränder mit einer dicken Lage von Paraffin. Es wurden auf diese Weise drei Platten verfertigt. Die Dicke derselben ist durch Messung mit dem Dickenmesser gleich nach der Herstellung bestimmt worden, wobei die Dicke der beiden Glimmerplatten in Abzug gebracht wurde. Wegen der seitlich in die Platte hineinreichenden Hall-Elektroden sind die erhaltenen Werthe für R etwas zu klein.

Es fand sich

	δ	R	M
Nr. 1	0·05	—0·0023	8470
„ 2	0·091	—0·0022	8700
„ 3	0·069	—0·0025	8700

Kupfer, aus käuflichem Blech hergestellt.

$\delta = 0{\cdot}00866 \qquad R = -519.10^{-6} \qquad M = 12010$

Platin.

$\delta = 0{\cdot}0017 \qquad R = -238.10^{-6} \qquad M = 12000$

Zinn.

Das Material wurde uns von Herrn A. Anderssohn in Breslau zur Verfügung gestellt; die Dicke des äusserst dünn gewalzten Stanniols (auf Glas geklebt) ist durch Wägung bestimmt.

$\delta = 0{\cdot}00037 \qquad R = -36.10^{-6} \qquad M = 4970$

Blei, ebenfalls von Herrn Anderssohn.

$\delta = 0{\cdot}00482 \qquad R = +85.10^{-6} \qquad M = 11400$

$\qquad\qquad\qquad\qquad 96 \qquad\qquad 15800$

Wie sich später herausstellte, war das Blei stark zinnhältig.

Magnesium.

Wir erhielten eine etwa 0·1 Ctm. dicke Platte aus der chemischen Fabrik a. A. (vormals E. Schering) in Berlin.

Einiger Schwierigkeit begegneten wir bei der Bemühung, sichere metallische Verbindung mit den Zuleitungsdrähten herzustellen. Nach vergeblichen Versuchen durch galvanisches Verkupfern Vernickeln oder Versilbern gute Contacte zu erhalten, gelang die Verbindung schliesslich auf folgende Art: es werden die betreffenden Stellen der Platte mit einer leichtflüssigen Legierung aus Zinn, Zink, Cadmium, Wismuth und Quecksilber mittelst eines erhitzten Kupferdrahtes bestrichen, so dass etwas von der Legierung am Magnesium haften bleibt. Kupferblechstreifen, an den Enden gut amalgamirt, werden auf eine Glasplatte festgekittet, so dass sie mit den amalgamirten Enden auf das Glas federnd drücken. Unter diese Blechstreifen bringt man die zu verlöthenden Stellen des Magnesiumplättchens und berührt die Streifen mit einem heissen Drahte.

Die Legierung schmilzt und stellt, wenigstens für kurze Zeit, eine ziemlich sichere Verbindung der Platte mit den Kupferstreifen her.

Es war

$$\delta = 0{\cdot}0092 \qquad R = -936.10^{-6} \qquad M = 7390$$

Neusilber.

Aus käuflichem Blech waren zwei Platten hergestellt.

	δ	R	M
Nr. 1	0·0217	$-560{\cdot}10^{-6}$	10400
„ 2	0·0097	$-514{\cdot}10^{-6}$	12010

Wismuth.

Es wurden im Ganzen 20 Platten aus diesem Metall untersucht; das Material stammte aus (sieben) verschiedenen Quellen. Im Allgemeinen ergaben sich sehr abweichende Resultate, was hauptsächlich der sehr verschiedenen Reinheit der Präparate zuzuschreiben sein dürfte. Es seien im Folgenden nur die wichtigsten der erhaltenen Resultate angeführt.

Nr. 1 war aus einem Material hergestellt, welches Einer von uns vor mehreren Jahren zur Bestimmung der Diamagnetisirungszahl verwendet hatte; dasselbe enthielt jedenfalls nur sehr geringe Mengen fremder Substanzen.

Die Messungen sind bei verschiedenen Dimensionsverhältnissen der Platte angestellt worden $\left(\frac{\beta}{\lambda} = \frac{2}{7} \text{ bis } \frac{1}{7}\right)$.

	R	M
$\delta = 0 \cdot 061$	$-10 \cdot 1$	730
	$10 \cdot 1$	1130
	$9 \cdot 90$	1980
	$8 \cdot 96$	2890

Es ergab sich eine Abnahme des R von etwa $^1/_2{}^0/_0$ für eine Temperaturzunahme von 1° C., innerhalb des Intervalls 0 und 20°; die Platte befand sich bei diesen Versuchen in einem schmalen, mit Wasser gefüllten Glastrog zwischen den Magnetpolen.

Nr. 2 aus käuflichem, jedoch ziemlich reinem Wismuth; $\delta = 0 \cdot 0456$. In ähnlicher Weise wie bei Nr. 1 wurde der Einfluss der Temperatur, jedoch hier bei grösserem Intervalle, untersucht. Bei einer Intensität des Magnetfeldes $M = 830$ war für

$t =$ 0° C.	$R = -8 \cdot 1$
21	$7 \cdot 3$
99	$4 \cdot 1$,

also eine sehr beträchtliche Abnahme mit steigender Temperatur; der elektrische Leitungswiderstand nahm zu mit höheren Temperaturen.

Nr. 3. Mit dieser Platte $\delta = 0 \cdot 0172$, ebenfalls aus käuflichem, angeblich chemisch reinem Wismuth, jedoch anderer Provenienz als Nr. 2, wurde eine ausgedehnte Messungsreihe vorgenommen. Bei den schwächsten der in der folgenden Tabelle angeführten Felder (1—6) befand sich die Platte im Inneren einer grossen, von einem Strom durchflossenen Spirale, mit ihrer Ebene senkrecht zur Axe der letzteren. Die Scheidekraft im Inneren der Spirale wurde aus den Dimensionen und der Intensität des sie durchfliessenden Stromes bestimmt.

Das Ergebniss der Versuche war:

Nr.	*R*	*M*	*R.M*
1	—7·63	7·08	54
2	7·59	14·50	110
3	7·58	37·01	280
4	7·57	66·6	504
5	7·60	108·6	825
6	7·62	168·7	1285
7	7·57	177	1340
8	7·80	371	2894
9	7·82	694	5427
10	7·57	1432	10840
11	6·43	3343	21490
12	5·84	4222	24660
13	4·69	6590	30910.[1]
14	4·35	7145	31080
15	4·15	8140	33780
16	3·76	9190	34550
17	2·386	13800	32930
18	2·006	16290	32680

Das Product *R.M*, welches das Mass des transversalen Effectes ist (bezogen auf gleiche Stärke des Primärstromes), erreicht mit steigender Feldintensität ein Maximum und fällt dann wieder ab. Diese Thatsache haben wir wiederholt direct dadurch bestätigt, dass wir die Intensität des derivirten Stromes bei constantem Primärstrom beobachteten, während die Stärke des magnetischen Feldes allmälig anwuchs. Es liess sich dies leicht durch Ausschalten von Drahtwiderständen bewerkstelligen, welche sich in der Leitung des den Elektromagnet erregenden Stromes befanden; es waren dicke, spiralig gewickelte Messingdrähte, ähnlich wie man sie als Stromsteller bei Dynamomaschinen verwendet; zur Vermeidung von Widerstandsänderungen in Folge Erwärmung durch den Strom waren die Drähte in ein grosses, mit Wasser gefülltes Gefäss gesetzt.

---

[1] Durch Messung der Potentialdifferenz an den Hall-Elektroden bestimmt.

Beim Anwachsen der Stärke des Magnetfeldes erreichte die Ausweichung der Nadel am Wiedemann'schen Galvanometer ein Maximum, um bei weiterer Verstärkung der Feldes wieder kleiner zu werden. Der Werth von R sinkt bei dem stärksten angewendeten Feld auf fast $^1/_4$ des Werthes, den er bei schwachen Feldern besitzt, herab. Eine graphische Darstellung von R als Function von M ergibt, dass für eine Feldstärke von circa 26000[1] das Drehungsvermögen $R = 0$ wäre, vorausgesetzt, dass der Verlauf der Curve bis zu diesem Werth der Abscisse (M) derselbe bleibt, wie er sich innerhalb der beobachteten Feldstärken herausstellte. Mässige Erwärmung hatte bei diesem Wismuth eine deutliche Zunahme des R (etwa $^1/_4$% per Grad) zur Folge, dagegen nahm der elektrische Leitungswiderstand bei höherer Temperatur (um etwa $^1/_{10}$% per Grad) ab. Das Verhalten der Temperatur gegenüber ist also sowohl bezüglich des R wie des Leitungswiderstandes ein entgegengesetztes als bei Wismuth Nr. 2.[2]

Auch bei der Entladung eines Condensators durch die Wismuthplatte gelang es uns, den Effect zu erhalten; dieser Versuch ist schon von Righi, jedoch mit negativem Resultat angestellt worden.

Der Condensator bestand aus etwa 1000 Stanniolblättern von 20 Ctm. Länge und 15 Ctm. Breite, die durch paraffinirtes Schreibpapier von einander getrennt waren; seine Capacität bei lange dauernder Ladung war etwa 12 Mikrofarad. Zur Ladung verwendeten wir eine Planté'sche Polarisationsbatterie von 100 Elementen (Bleidrähte in verdünnter Schwefelsäure, circa 220 Volt). Eine einzelne Entladung des Condensators ohne Erregung des magnetischen Feldes gab keinen Ausschlag der Galvanometernadel, bei einer Feldstärke $M = 6280$ aber einen Ausschlag von 3·7 Theilstr. und zwar nach entgegengesetzten Seiten je nach der Stromrichtung des Elektromagnets und der Richtung des Entladungsstromes. Die Stärke der Condensatorentladung wurde ebenfalls am Galvanometer gemessen, indem man von den Enden eines bekannten kleinen Widerstandes einen Bruchtheil der Entladung in's Galvanometer (in dessen Leitung noch passender Ballast-

[1] Dieses Feld lässt sich zwischen Flachpolen wegen der Sättigung des Eisens allerdings nicht herstellen.

[2] Das von Leduc (CR. 102. S. 358) untersuchte Wismuth zeigte gleiches Verhalten gegen die Temperatur wie Nr. 3.

widerstand eingeschaltet war) leitete. R ergab sich hiernach $= -5$, welcher Werth sich gut in die mit stationärem Strom erhaltene Reihe einfügt.

Um stärkere Wirkung zu erzielen, liessen wir die Entladungsströme in rascher Folge durch die Wismuthplatte fliessen. Zu diesem Ende bedienten wir uns einer mit constanter Geschwindigkeit rotirenden Disjunctorvorrichtung, bestehend aus zwei auf gemeinschaftlicher Axe sitzenden, dreizackigen Sternen, deren Spitzen abwechselnd in Quecksilber tauchten, von denen die eine die Ladung des Condensators, die andere die Entladung desselben durch die Wismuthplatte besorgte. Die Geschwindigkeit der Rotation wurde gemessen; es erfolgten bei den einzelnen Versuchen 3—4 Entladungsstösse per Secunde, die Dauer einer Ladung oder Entladung war etwa $^1/_{10}$ von jener einer Umdrehung. Man erhält am Galvanometer jetzt dauernde Ausweichungen der Nadel, die sich fast mit derselben Sicherheit beobachten lassen, wie die von stationären Strömen herrührenden Effecte. Jeder Versuch wurde natürlich auch bei entgegengesetzter Richtung der Entladungsstösse wiederholt. Es genügte nun zur Ladung des Condensators eine verhältnissmässig geringe elektromotorische Kraft; mit 31·6 Volt (10 Chromsäure und 12 Leclanché-Elemente) erhielt man dauernde Ausweichungen der Galvanometernadel von etwa 12 Strichen bei einem Magnetfeld $M = 9520$.

Die Stärke der die Wismuthplatte durchfliessenden Entladungsströme wurde auf die oben angegebene Weise bei ungeänderter Rotationsgeschwindigkeit des Disjunctors ermittelt; es folgte $R = -3 \cdot 40$. Für $M = 6240$ ergab sich $R = -4 \cdot 94$; auch diese Werthe reihen sich gut in die übrigen Resultate ein.

Es sei noch bemerkt, dass die Capacität des Condensators bei den kurz dauernden Ladungen und Entladungen merklich geringer war, als bei länger dauernden. Directe Bestimmungen der Capacität zeigten, dass dieselbe innerhalb der Grenzen der Ladungs-, respective Entladungsdauer von etwa $^1/_{20}$ und $^1/_7$ Secunde nur wenig verschieden war; sie betrug im Mittel gegen 9 Mikrofarad.[1]

[1] So gab eine Beobachtungsreihe folgende Resultate:

Ladungs-(Entladungs)dauer....	0.22 Sec.	0·14	0·074	0·052
Capacität (Mikrofarad)........	9·6	9·0	8·6	8.6

Von besonderem Interesse schien es uns, das Vorhandensein des transversalen Effects auch in dem Falle nachzuweisen, wo die Entladung eines Ansammlungsapparates in Funkenform, also in unmerklich kurzer Zeit erfolgt.

Wir luden einen aus Stanniol- und Glimmerblättern bestehenden Condensator mit einer Influenzmaschine und liessen die Entladung zwischen den Kugeln eines Funkenmikrometers (0·03 Ctm. Distanz) vor sich gehen; im Entladungskreise befand sich die Wismuthplatte, deren Hall-Elektroden wie gewöhnlich mit den dickdrahtigen Rollen des Galvanometers verbunden waren. Während ohne Erregung des Magnetfeldes keine Bewegung der Nadel zu bemerken war, erhielten wir bei einer Feldstärke M circa 7500 je nach der Richtung des Feldes deutliche Ausschläge nach der einen oder der anderen Seite von $1^1/_4$ bis $1^1/_2$ Scalentheilen; die Richtung des Ausschlages wechselte, wenn die Richtung des Entladungsstromes die entgegengesetzte war. Der Sinn der Ausschläge entsprach dem Verhalten des Wismuths, wie es bei stationären Strömen sich zeigte. Auch hier konnten wir in ähnlicher Weise wie oben beschrieben, die Grösse des R genähert bestimmen und erhielten einen der Grössenordnung nach völlig stimmenden Werth (beiläufig —4).

Die Capacität des Condensators war nahe $^1/_3$ Mikrofarad, derselbe war etwa zum Potential 1500 Volt geladen.

Nr. 4. Einen ähnlichen Verlauf wie bei Nr. 3 zeigen die Werthe R für eine andere Platte, $\delta = 0·19$, aus weniger reinem Wismuth; die Zahlenwerthe sind jedoch sämmtlich bedeutend kleiner.

R	M	$R.M$
—3·37	293	987
3·43	637	2185
3.30	1196	3947
2·30	3660	8418
1·43	6190	8852
0·90	8040	7236.

Der Maximalwerth des Productes $R.M$ liegt hier schon bei weit geringerer Feldstärke, als bei Nr. 3. Die Werthe R für Nr. 3 und Nr. 4 scheinen anfangs ein schwaches Ansteigen aufzuweisen; es wäre dieses Verhalten jenem bei Eisen und Kobalt analog.

Auch Messungen an einer kreisförmigen Wismuthplatte (Nr. 5), welche mit ihrer Peripherie an ein Kupferblech gelöthet war (Fig. 4), bei der die Hall-Elektroden sich an zwei gegenüberliegenden Stellen eines radialen Schlitzes ($^1/_2$ Mm. breit) befanden, gaben denselben qualitativen Verlauf für *R*. Eine Berechnung der absoluten Werthe desselben wurde hier nicht ausgeführt, weil die Bedingungen, dass der Abstand der Hall-Elektroden vom Centrum klein gegen den Radius der Scheibe, dagegen gross gegen den Radius der centralen Elektrode sein soll, nur mangelhaft erfüllt waren. Die unter *R* angeführten Zahlen sind daher nur Vergleichszahlen.

R	*M*	*R.M*
—1·04	3770	3921
0·89	4580	4076
0·80	5110	4088
0·67	6030	4040
0·46	8390	3859

Endlich seien noch die Werthe von *R* mitgetheilt, welche wir für reines Wismuth gefunden haben, das uns über unsere Bitte von Herrn Oberbergrath Dr. Clemens Winkler in Freiberg (Sachsen) gütigst gesendet worden ist.

Nr. 6; $\delta = 0\cdot0874$

R	*M*	*R.M*
—11·8	590	6960
11·2	1150	12880
10·6	1870	19820
8·46	4300	36380
6·81	6900	46990
5·09	10150	51660
4·34	12500	54250
3·68	14500	53360

Es zeigt dieses Wismuth in der That die grössten Werthe von *R*, welche wir unter allen untersuchten Proben erhalten haben.[1]

[1] Seither wiederholt ausgeführte Bestimmungen von *R* mit derselben Platte bestätigen vollständig die oben angeführte Reihe; andere Platten, aus demselben Wismuth hergestellt, ergeben jedoch kleinere Werthe, nämlich $R = 8\cdot8$ bis $4\cdot0$ entsprechend resp. den Feldstärken $M = 1000$ und 10000 (Anm. bei der Correctur).

Zu erwähnen wäre noch, dass bei einigen Wismuth-Individuen das Zustandekommen des transversalen Effects einige Zeit zu erfordern schien, indem die Nadel des (aperiodischen) Galvanometers auffallend langsam zu ihrer definitiven Lage hinwanderte.

Tellur.

Von dieser Substanz, deren Untersuchung uns Prof. Boltzmann empfohlen hat, standen uns zwei verschiedene Proben zur Verfügung. Da Tellur wegen seiner Sprödigkeit einigermasen schwierig zu behandeln ist, haben wir den Platten dadurch eine nahe rechteckige Form gegeben, dass wir die geschmolzene Substanz auf eine heisse Eisenplatte gossen, auf welcher ein passend gebogenes Glasstäbchen gleichsam als Gussform lag. Die Elektroden für Primär- und derivirten Strom waren Platindrähte, welche mit einer Stichflamme angeschmolzen wurden.

Es ergab sich für zwei Platten, deren Material aus der chemischen Fabrik von Trommsdorff bezogen war:

		R	*M*
Nr. 1	$\delta = 0 \cdot 25$	$+0 \cdot 582$	4720
		646	7500
„ 2	$\delta = 0 \cdot 263$	$+0 \cdot 528$	2800
		535	8700

Da wir Ursache hatten, zu vermuthen, dass das untersuchte Präparat durch Beimengungen stark verunreinigt war, da es aber dennoch ein verhältnissmässig bedeutendes Drehungsvermögen zeigte, schien es uns von Wichtigkeit, die Versuche mit chemisch reinem Tellur zu wiederholen; solches wurde uns von Herrn Prof. v. Pebal freundlichst zur Verfügung gestellt. Es zeigte sich in der That der Effect hier in ganz ungewöhnlicher Stärke und übertraf den des Wismuths bei Weitem.

Wir fanden für zwei Platten Nr. 3 und 4, deren geometrische Gestalt allerdings viel zu wünschen übrig liess, folgende Werthe, die wir jedoch nur als vorläufige bezeichnen wollen:

Nr. 3	$\delta = 0 \cdot 196$	$R = +532$	$M = 8280$
„ 4	$\delta = 0 \cdot 198$	$R = +470$	$M = 3450$
		469	6435

Wir haben mit diesen Platten eine grosse Zahl von Messungen ausgeführt, doch ist die Mehrzahl derselben, wie sich nachträglich herausstellte, wahrscheinlich aus dem Grunde unbrauchbar, weil der Primärstrom die Platten sehr bedeutend erwärmte; wie einige flüchtige Versuche zeigten, nimmt das Drehungsvermögen des Tellurs mit steigender Temperatur ab.

Zur Beurtheilung des Einflusses, den die Intensität des Primärstromes J auf das Resultat hat, möge eine Versuchsreihe kurz mitgetheilt werden, bei welcher J variirt wurde.

Nr. 3. $M = 8280$

$J(cgs) = 0{\cdot}0176$	$R = +532$
396	509
666	375
1098	96

In der Leitung des Galvanometers (dickdrahtige Rollen) waren gegen 1000 S.E. als Ballastwiderstand eingeschaltet.

Bleibt die Stärke des Primärstromes unterhalb gewisser Grenzen, so ergibt sich R völlig unabhängig von J.

So fand sich für Nr. 4, $M = 3450$

$J = 0{\cdot}0072$	$R = +469$
140	471

Es ist daher wohl unbedingt erforderlich, bei messenden Versuchen nur sehr schwache Ströme zu benutzen und die Platten in ein Wasserbad zu bringen. Gleichwohl können wir soviel aus unseren Versuchen mit ziemlicher Sicherheit erschliessen, dass beim Tellur das Drehungsvermögen mit wachsender Feldintensität, innerhalb der bisher angewendeten Stärken, wenig oder gar nicht abnimmt.

Wir haben auch beim Tellur mit Erfolg versucht, den transversalen Effect bei der Entladung des mit der Elektrisirmaschine geladenen Glimmerblätter-Condensators zu erhalten. Die Luftstrecke zwischen den Kugeln des Funkenmikrometers war etwas grösser als bei den Versuchen mit Wismuth (etwa 0·04 Ctm.). Es zeigte sich hier schon ohne Erregung des Magnetfeldes eine Wirkung des Entladungsschlages auf das Galvano-

meter, sie rührte davon her, dass die Hall-Elektroden nicht auf einer äquipotentialen Linie lagen.

Die Wirkung war aber merklich stärker oder schwächer bei Erregung des Feldes, je nach der Richtung des erregenden Stromes. Dem Sinne und der Grössenordnung nach war das Ergebniss dieser Versuche mit jenem übereinstimmend, welches wir bei Anwendung der stationären Ströme erhielten. Ausserdem trat nach jeder Entladung eine Ausweichung der Nadel auf, welche sich nicht mit der Richtung des Entladungsschlages oder mit dem Felde commutirte und allmählig verschwand, daher offenbar einer thermoelektrischen Erscheinung zuzuschreiben war.

Kohle.

Aus einem Stück dichter Kohle (von einem Bunsen'schen Elemente) wurde eine Platte herausgeschnitten und durch Befeilen auf etwa 1 Mm. Dicke gebracht. Die Ränder, wo der Primärstrom ein- und austrat, wie auch die Enden der Kreuzesarme, waren elektrolytisch verkupfert und dann die Drähte angelöthet.

$\delta = 0{\cdot}108$	$R = -0{\cdot}172$	$M = 4380$
	171	7390
	176	11160

Auch hier ist wie bei Tellur keine Abnahme des R mit wachsendem M ersichtlich.

Aus den mitgetheilten Resultaten geht hervor, dass der von Hall als Drehungsvermögen bezeichnete Ausdruck bei den meisten der untersuchten Substanzen mit wachsender Scheidekraft bedeutend abnimmt. Am auffallendsten ist die Abnahme bei Wismuth Nr. 3, wo der Werth für R fast auf den vierten Theil sinkt, wenn die Scheidekraft von etwa 1000 bis 16000 steigt; bei Nickel Nr. 2 sinkt R auf $^1/_3$ seines Werthes bei einer etwa gleichen Steigerung der Feldstärke. Sehr bemerklich ist die Abnahme auch beim Cobalt, weniger stark, aber die Beobachtungsfehler jedenfalls übersteigend, ist sie bei Eisen, Stahl und wohl auch bei Antimon, dagegen ist sie nicht mit Sicherheit

nachweisbar bei Kohle und Tellur; desgleichen scheint sie bei manchen Substanzen, welche verhältnissmässig nur geringes Drehungsvermögen besitzen, wie Gold, Palladium, Cadmium, nicht oder nur in sehr geringem Grade vorhanden zu sein. Bemerkenswerth ist ferner ein geringes Ansteigen der Werthe von *R* bis zu einer gewissen Feldstärke, wie dies bei Cobalt, Eisen, Wismuth, vielleicht auch bei Antimon sich zeigt. Es ist hier der Verlauf im Allgemeinen ein ähnlicher, wie jener der Magnetisirungszahl des Eisens.

Mit Ausnahme des Wismuths erfolgt bei allen untersuchten Substanzen innerhalb der Grenzen, welche wir den Feldstärken zu geben im Stande waren, die Abnahme von *R* weniger schnell als *M* wächst; bei Wismuth dagegen tritt der Fall ein, dass der Effect, gemessen durch *RM*, für sehr grosse *M* sogar kleiner wird. Die Annahme, zu der wir ursprünglich hinneigten, dass dieses Verhalten eine Folge von Beimengungen sein könnte, scheint ausgeschlossen, da sich auch bei dem reinen Wismuth Nr. 6, welches Herr Dr. Cl. Winkler uns hergestellt hat, dieselbe Abnahme des Effectes ergeben hat. Wir müssen uns vorläufig mit der Feststellung dieser Thatsache begnügen.

Was die numerischen Werthe des *R* betrifft, so fällt vor Allem die exceptionelle Stellung auf, welche Tellur einnimmt. Wie die Beobachtungen ergaben, ist *R* für Tellur etwa 50mal so gross als der grösste Werth, der für reines Wismuth gefunden wurde.

Geordnet nach der Grösse der Werthe *R* ist die Aufeinanderfolge der Substanzen: Tellur+, Wismuth—, Antimon+, Kohle—, Nickel—, (Stahl)Eisen+, Cobalt+; es folgt nun in der Reihe: Natrium—, dann Palladium—, Magnesium—, Silber—, Gold—, Cadmium+, etc.

Eine Beziehung zwischen dem magnetischen resp. diamagnetischen Verhalten und dem Vorzeichen von *R* ist nicht vorhanden, dagegen scheint es uns sehr wahrscheinlich, dass die Stärke des transversalen Effectes mit der thermoelektrischen Stellung der Substanzen in nahem Zusammenhange stehe; doch müssen erst weitere Beobachtungen, als uns bisher anzustellen möglich war, darüber sichere Entscheidung bringen.

Welch' beträchtlichen Einfluss die Reinheit der Substanz auf *R* hat, zeigen die Zahlenwerthe, welche wir z. B. für Antimon Nr. 1 und Nr. 2 erhalten haben; jedenfalls war Nr. 1 weit weniger mit fremden Substanzen verunreinigt. Ähnlich ist es bei Cobalt Nr. 1 und Nr. 2; hier war, wie schon oben erwähnt, Nr. 1 sehr stark eisenhältig.

Von den beiden Eisenplatten zeigt Nr. 1 aus dem reinen weichen Eisen bedeutend grösseres *R*, als die käufliche Platte Nr. 2. Weniger bedeutend sind die Unterschiede bei den beiden Nickelblechen; dagegen ist *R* für die gewalzte Zinkplatte Nr. 2 mehr als doppelt so gross, als für die aus chemisch reinem Zink hergestellte Platte Nr. 3; das unter Nr. 1 und Nr. 2 angeführte (von Trommsdorff bezogene) Tellur gibt *R* etwa 0·5, während das reine Tellur (Nr. 3 und 4) *R* nahe = 500 liefert. Endlich zeigen auch die verschiedenen Wismuthproben beträchtliche Abweichungen der Drehungsvermögen. (Vergl. Nr. 4 und 6.)

Bei der grossen Verschiedenheit, welche sich für die Werthe von *R*, je nach der Reinheit des Materials (vielleicht auch je nach der Art der Herstellung der Platten) ergibt, ist natürlich eine Übereinstimmung der von uns gefundenen Werthe mit jenen, welche Hall angibt, von vornherein nicht zu erwarten. Ausserdem aber sind Hall's Zahlen (vielleicht in Folge einer Verwechslung der absoluten Widerstandseinheit mit dem Ohm) um den Factor 10^9 zu klein.

In der folgenden Tabelle sind die grössten von uns beobachteten Werthe von *R* für diejenigen Proben der einzelnen Substanzen, die wir für die reinsten halten, zusammengestellt und daneben für jene Metalle, welche schon Hall untersuchte, die von ihm gefundenen Werthe (mit Berücksichtigung des oben erwähnten Faktors 10^9) angeführt.

		Hall
Tellur	+530	—
Wismuth	— 10·1	—8·58
Antimon	+ 0·192	+0·114
Kohle	— 0·176	—
Nickel	—0·0242	—0·0147

			Hall
Stahl........	+	0·0175	+0·0330 hart +0·0121 weich
Eisen........	+	0·0113	+0·00785
Cobalt	+	0.00459	+0·00246
Natrium......	—	0·0025	—
Palladium	—	0·00115	—
Magnesium ...	—	0·00094	—0·0035
Silber	—	0·00083	—0·00086
Gold	—	0·00071	—0·00066
Cadmium.....	+	0·00055	—
Kupfer.......	—	0·00052	—0·00052
Zink	+	0·00041	+0·00082
Neusilber	—	0·00053	—
Aluminium ...	—	0·00038	—0·0037
Platin	—	0·00024	—0·00024
Blei.........	+	0.00009	0
Zinn	—	0·00004	—0·00002

Die Zahlen gelten für Zimmertemperatur (Hall's Zahlen für 20° C.).

Auch aus Leduc's Beobachtungen[1] ergeben sich für Wismuth bei einigen Feldstärken Werthe für R; dieselben zeigen deutlich die Abnahme mit zunehmendem M; so ist für $M = 610$ und 1162 R resp. —4·56 und —4·24. In einer neuen Mittheilung[2] gibt Leduc eine Formel, welche innerhalb gewisser Grenzen den Winkel zu berechnen gestattet, um welchen die Äquipotentiallinien in einer Wismuthplatte im magnetischen Felde gedreht werden; nach dieser folgt für schwächere Scheidekräfte $R = -2{\cdot}6$.

---

[1] C. R. 98 S. 673. 1884. Nach einer Beobachtung von Righi (Vergleich von Wismuth mit Gold) ist $R = -4{\cdot}35$.

[2] C. R. 102 S. 358. 1886. Leduc drückt die Deviation bei der Temperatur t aus durch $D = kM\,(1 - AM + \ldots)\,(1 + Pt - \ldots)$, wo $k = 158.10^{-7}$, $A = 882.10^{-7}$, $P = 844.10^{-5}$. Nun ist $R = \frac{\sigma D}{M}$, wo σ der specifische Widerstand des Wismuths; nimmt man $\sigma = 1{\cdot}42.10^5$, so folgt für $t = 20°$ $R = 2{\cdot}62\,(1 - AM + \ldots)$ Die Formel Leduc's gibt mit wachsendem M ein stetiges Ansteigen der Grösse $R.\,M$.

Das Hall'sche Phänomen lässt sich entweder auffassen als eine Wirkung des Magnets auf die bewegte Elektricität [1], oder als eine Wirkung auf den Leiter selbst. Letztere Ansicht hat Hopkinson,[2] sich stützend auf die allgemeinen Gleichungen für die Elektricitätsbewegung in einem Leiter, wie sie von Maxwell[3] aufgestellt wurden, ausgesprochen. In Folge dieser Wirkung wird der Leitungswiderstand nach verschiedenen Richtungen in der Platte verschieden, oder es ändern sich die Widerstandscoëfficienten, je nach der Richtung des magnetischen Feldes. Hiernach bringt der Magnetismus solche Veränderungen in den vom Strome durchflossenen Platten hervor, dass dieselben eine eigenthümliche Beschaffenheit annehmen (vermöge welcher die Stromlinien gedreht werden), wie sich dieselbe auch bei durchsichtigen Körpern dem Lichte gegenüber manifestirt. Dieser Erklärung schliessen sich mehrere Physiker an.[4]

Völlig abweichend hievon sucht Shelford Bidwell[5] das Phänomen aus der ungleichen Erwärmung der einzelnen Theile der Platte in Folge der Deformation derselben im Vereine mit Peltier'schen Effecten zu erklären. Bidwell wurde zu dieser Annahme durch die Übereinstimmung geführt, welche bei verschiedenen Metallen die Richtung des durch vereinte Wirkung von Zug und Erwärmung entstehenden galvanischen Stromes mit dem Sinne des durch magnetische Kräfte hervorgebrachten Effectes zeigt; Einwände dagegen sind jedoch von mehreren Seiten erhoben worden.[6]

Auch die Resultate unserer Experimente sprechen gegen Bidwell's Erklärung. Insbesondere scheinen uns folgende Thatsachen mit derselben unvereinbar zu sein: das Auftreten der transversalen elektromotorischen Kraft in einer halbkreisförmigen Platte, wo die derivirten Elektroden beiderseits äquidistant vom

---

[1] Boltzmann, Wiener ak. Anz. 1880. Nr. II. Beibl. 4. S. 408.

[2] Phil. Mag. (5) 10 S. 430. 1880; Beibl. 5. S. 746.

[3] Elektr. und Magn., deutsch von Weinstein I. S. 438.

[4] Roiti, Righi, Exner's Rep. 19 S. 347, 1883 u. 20 S. 825. 1884; auch Hall, Phil. Mag. (5) 17 S. 157. 1881. Leduc, l. c.

[5] Phil. Mag. (5) 17 S. 249. 1884. Beibl. 8. S. 660.

[6] Hall, Telegrafic Journal etc. Beibl. 8. S. 873. Phil. Mag. (5) 19. S. 449. Righi, Journal de phys. 2. ser. t. III. S. 533. Beibl. 9 S. 184.

Centrum auf einem Durchmesser liegen, sowie in der aufgeschlitzten Kreisplatte, wo dieselben auf gegenüberliegenden Stellen des Schlitzes sich befinden; das Vorhandensein des Effectes in einer Goldschichte, welche auf Glas eingebrannt ist und die Übereinstimmung des dabei erhaltenen Werthes mit den bei den übrigen Goldplatten erhaltenen; die Abnahme, welche der Effect beim Wismuth zeigt, wenn die Intensität des Feldes eine gewisse Grenze übersteigt; die unzweifelhafte Existenz des Effectes bei Entladung eines Ansammlungsapparates durch die Platte, selbst in dem Falle, wo die Entladung in Funkenform vor sich geht; endlich der Satz von der Vertauschbarkeit der Elektroden, welcher sich in allen Fällen bestätigt gefunden hat.

Ohne über die Ursache der transversalen elektromotorischen Kraft eine Voraussetzung zu machen, hat Boltzmann[1] aus den allgemeinen Gleichungen für die Elektricitätsbewegung in einer rechteckigen Platte, welche sich senkrecht gegen die magnetischen Kraftlinien in einem Felde befindet, unter Rücksichtnahme auf die Hall'sche Wirkung eine bemerkenswerthe Consequenz abgeleitet.

Die Platte habe an den beiden kürzeren Seiten die Zu- und Ableitungen des Primärstromes, während die längeren Seiten mit zahlreichen Hall-Elektroden versehen seien, wovon je zwei vis-à-vis liegende mit einander leitend verbunden werden können. Heisst $\varkappa$ die specifische Leitungsfähigkeit des Materials, so ist der Widerstand S der Platte für den Primärstrom $S = \frac{\lambda}{\varkappa\beta\delta}$, falls die vis-à-vis liegenden Hall-Elektroden nicht mit einander verbunden sind. Bringt man die Platte ins magnetische Feld M, so tritt keine Veränderung des Widerstandes in Folge des Hall'schen Phänomens ein; sobald man aber die derivirten Ströme zu Stande kommen lässt, die vis-à-vis liegenden Elektroden je mit einander verbindet, ergibt sich eine Widerstandszunahme, deren Werth dem Quadrate von $R\varkappa M$ proportional ist.

Wir haben dieses Resultat an der dünnen Wismuthplatte Nr. 3 qualitativ bestätigt gefunden. Bekanntlich zeigt Wismuth

---

[1] Wiener akad. Anz. Nr. X. 1886; s. auch Lorentz. Arch. Neerl. 19, S. 123; Beibl. 8. S. 869.

im magnetischen Felde eine bedeutende Zunahme des Widerstandes, auch ohne dass in der Platte ein Hall-Strom zu Stande kommt.[1] Wir stellten den Versuch daher in der Weise an, dass wir die Potentialdifferenz an den Enden *A* und *B* der vom Strom durchflossenen Platte massen, und die Änderung beobachteten, welche eintrat, wenn die Drähte der beiden Hall-Elektroden *a* und *b* mit einander in Contact gebracht wurden. Befand sich das Wismuth ausserhalb des Feldes, so konnte keine Widerstandsveränderung bemerkt werden, mochten die Hall-Elektroden mit einander leitend verbunden sein oder nicht. War das Wismuth ins magnetische Feld gebracht, so zeigte sich in Folge der vom Hall-Effect unabhängigen Widerstandsvermehrung die Potentialdifferenz zwischen *A* und *B* merklich grösser; sobald man nun *a* und *b* leitend mit einander in Verbindung setzte, also den derivirten Strom zu Stande kommen liess, trat eine Vergrösserung des Ausschlages der Galvanometernadel ein, also in der That eine Vermehrung des Widerstandes. Dieselbe war allerdings sehr gering und betrug nur etwa $\frac{1}{1000}$ des ursprünglichen Widerstandes.

Wir fühlen uns verpflichtet, den Herren Professoren L. v. Pebal, H. Schwarz in Graz und A. Schuller in Budapest, sowie den Herren: Oberbergrath Dr. Cl. Winkler in Freiberg und A. Anderssohn in Breslau, welche uns bei Beschaffung der Materialien in zuvorkommender Weise unterstützten, endlich Herrn Gutsbesitzer E. v. Taund, welcher die Güte hatte, einige dünne Metallplatten für uns herzustellen, an dieser Stelle unseren herzlichen Dank auszusprechen.

---

[1] Righi, Journ. de Phys. 2 ser. t. III. S. 355. 1884. Beibl. 8. S. 858. Hurion, C. R. 98. S. 1257. 1884. Beibl. 8. S. 659. Diese Widerstandszunahme im magnetischen Felde zeigt auch ein dünner, durch Pressen erhaltener Wismuthdraht.

NACHTRAG.

Professor Boltzmann, dem wir den experimentell gefundenen Satz der Gleichheit des Effectes bei Vertauschung der Primär- und Hall-Elektroden mittheilten, berechnete kürzlich die transversale elektromotorische Kraft für den Fall, dass die punktförmigen Elektroden auf einer kreisförmigen Platte vom Radius r beliebig gelegen sind. Heissen D_1 und D_2 die Distanzen der Primär-Elektroden vom Centrum, d_1 und d_2 die Distanzen der Hall-Elektroden, bedeutet ferner (Dd) den Winkel zwischen den Radienvectoren je einer Primär- und einer Hall-Elektrode, so ist die durch den Hall-Effect erzeugte elektromotorische Kraft — abgesehen von einem Gliede, welches verschwindet, sowohl wenn eines der Elektrodenpaare am Rande der Platte liegt, als auch, wenn der Rand und ein Elektrodenpaar gegen die Verbindungslinie des anderen symmetrisch liegen — durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$e = \frac{MRJ}{\pi\delta}\Big[arc\ tg\, \frac{D_1 d_1 \sin(D_1 d_1)}{r^2 - D_1 d_1 \cos(D_1 d_1)} + arc\ tg\, \frac{D_2 d_1 \sin D_2 d_1}{r^2 - D_2 d_1 \cos(D_2 d_1)} - arc\ tg\, \frac{D_1 d_2 \sin(D_1 d_2)}{r^2 - D_1 d_2 \cos(D_1 d_2)} - arc\ tg\, \frac{D_2 d_2 \sin(D_2 d_2)}{r^2 - D_2 d_2 \cos(D_2 d_2)}\Big],$$

wobei die Winkel $(D_1 d_1), \ldots (D_2 d_2)$ von D_1 resp. D_2 gegen d_1 resp. d_2 von 0 bis π zu zählen sind. Für eine Substanz mit positivem Drehungsvermögen, wie Eisen, ist der Winkel (Dd) mit dem Zeichen der durch die betreffende Primär-Elektrode in die Platte einströmenden Elektricität zu versehen, wenn die Richtung von D durch eine Drehung im Sinne der Ampère'schen Ströme des Magnetfeldes am kürzesten Wege in die Richtung von d übergeht, sonst mit entgegengesetztem; der Absolutwerth des *arc tg* muss immer zwischen 0 und $\pi/2$ liegen und das Zeichen ist dasselbe, welches der Winkel (Dd) hat. Fällt e positiv aus, so fliesst der derivirte Strom von der Elektrode, welcher d_1 entspricht, zur anderen.

Man ersieht aus dieser Formel in der That, dass sich der Werth von e nicht ändert, wenn die Primär- und Hall-Elektroden mit einander vertauscht werden.

Bezeichnet man die Grösse $\frac{e\delta}{JM}$ als den „reducirten Hall-Effect" H, so ist π, gebrochen durch den in der Formel eingeklammerten Ausdruck, der Coëfficient K, mit welchem man den reducirten Effect multipliciren muss, um bei der gegebenen Platte und Lage der Elektroden R zu erhalten. Dieser Coëfficient ist für kreisförmige Platten immer gleich Eins, wenn die Primär- und Hall-Elektroden an der Peripherie alternirend liegen und es folgt aus dem Abbildungsprincipe, dass er unter denselben Bedingungen auch für gleichmässig dicke Platten von beliebig anderer Begrenzungslinie gleich Eins sein muss (die Elektroden dabei stets punktförmig vorausgesetzt). Liegen die Primär- und Hall-Elektroden an der Peripherie der Kreisplatte, jedoch nicht alternirend, so ist der Ausdruck in der Klammer gleich Null und es verschwindet der Hall-Effect; auch dies gilt für jede beliebig begrenzte Platte im Falle punktförmiger Elektroden.

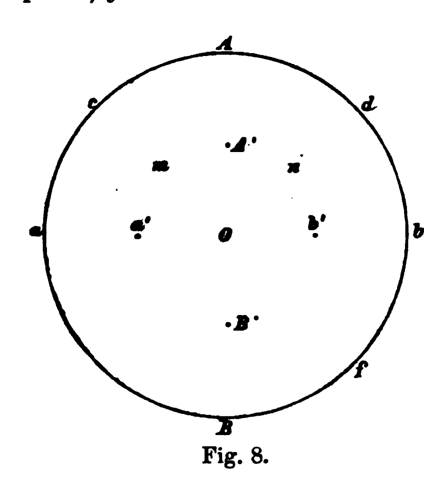


Fig. 8.

Zur Prüfung der obigen Formel wurde eine Reihe von Versuchen mit einer kreisförmigen Wismuthplatte (Radius $r = 2 \cdot 49$, $\delta = 0 \cdot 032$ Ctm.) angestellt, wobei den Primär- und Hall-Elektroden verschiedene Lagen auf der Platte gegeben waren. Bei jeder Lage beobachtete man den Effect für zwei Feldstärken M und berechnete daraus R nach der Formel. In allen angeführten Fällen lässt sich, wie wir uns noch zum Überfluss überzeugten, die Vertauschung der Primär- und Hall-Elektroden ohne Änderung des Effectes vornehmen. Die Buchstaben in der nachfolgenden Tabelle bedeuten die Lage der Elektroden in Fig. 8; (in A, B, a, b, c, d und f sind die Elektroden an der Randfläche der Platte befestigt). Unter K ist der Coëfficient in der Gleichung $R = KH$ verstanden.

Nr.	Elektroden		K	M	R
	Primär-	Hall-			
1	A, B	a, b	1	3130 5980	6·74 5·94
2	$A. B$	c, d	1	3040 5890	6·80 5·92
3	A, B	c, f	1	3040 5890	6·79 5·89
4	A, B	a', b'	1·694	3080 5910	7·05 6·19
5	A, B	m, n	2·077	3040 5890	7·17 6·23
6	$A,' B'$	a', b'	3·206	3080 5910	7·01 6·27
7	A, B	d, f	∞	3060 5900	— —

Die Elektroden a', b', m und n hatten eine Entfernung vom Plattencentrum O, welche sehr nahe $= \frac{r}{2}$ war; ebenso war $A'O = B'O = \frac{r}{2}$.

Die Kreisplatte wurde dann zerschnitten und eine rechteckige Platte der gewöhnlichen Kreuzform daraus gefertigt; für diese Platte war $\lambda = 4 \cdot 6$, $\beta = 1 \cdot 8$ Ctm., die Primär-Elektroden waren längs der kurzen Seiten angelöthet. Es fand sich nun für

$$M = 3060 \qquad R = 6 \cdot 80$$
$$5860 \qquad 6 \cdot 00$$

Vergleicht man die nach Boltzmann's Formel aus den Versuchen mit der Kreisplatte sich ergebenden Werthe R mit den soeben für die rechteckige gefundenen, so ist bei Nr. 1, 2 und 3, wo die Elektroden sämmtlich an der Peripherie lagen, die Übereinstimmung eine geradezu überraschende zu nennen. Die Werthe bei Nr. 4), 5) und 6) sind etwas zu gross gegenüber jenen, welche die Kreuzplatte gibt, was sich aber wohl aus Unhomogenitäten der Platte, kleinen Abweichungen in der Dicke etc. erklären lässt. Dass die Platte nicht ganz homogen war,

zeigte sich beim Zerschneiden, indem dieselbe an einigen Stellen sich mit einer feinen Laubsäge sehr gut sägen liess, an anderen Stellen aber selbst bei grosser Vorsicht ausbröckelte; auch die Betrachtung der Bruchflächen mit der Lupe liess die Verschiedenartigkeit des metallischen Gefüges der einzelnen Partien der Platte recht deutlich erkennen.

Nr. 7 entspricht einer Lage der Elektroden auf der Peripherie der Kreisplatte, wo der Effect nach der Formel gleich Null sein soll; die Beobachtung ergab aber auch hier eine geringe Wirkung (etwa $^1/_{20}$ von jener bei Nr. 1, 2 oder 3); dies dürfte sich ebenfalls durch die erwähnten Unvollkommenheiten der Platte erklären.

Bei Nr. 3 und 7 war es nöthig, weil die Hall-Elektroden nicht auf einer äquipotentialen Linie liegen, die schon ohne Erregung des Feldes vorhandene Potentialdifferenz zu compensiren; für beide Richtungen des magnetisirenden Stromes erhält man die Ausweichungen der Galvanometernadel nach derselben Seite der Scala, aber von ungleicher Grösse, was durch die Widerstandsänderungen des Wismuths im Magnetfeld erklärlich wird.

Liegt eine (Primär- oder Hall-) Elektrode im Centrum der Platte, die ihr zugehörige an der Peripherie, während die beiden anderen Elektroden ebenfalls an der Peripherie sich befinden, so ist nach der Formel der Effect halb so gross, als wenn alle vier Elektroden an der Peripherie (alternirend) liegen. Auch dies hat sich bestätigt, indem bei einem Versuche a und b als Hall-Elektroden dienten, dagegen A und O oder B und O Primär-Elektroden waren. Der transversale Effect war im Mittel genau halb so gross, als im Falle 1.

Endlich wurde noch geprüft, ob man bei einer Platte mit alternirenden punktförmigen Rand-Elektroden den Hall-Effect in der That gleich stark erhält, wie mit einer rechteckigen Kreuzplatte, deren Länge im Vergleich zur Breite hinreichend gross ist, deren Primär-Elektroden längs der kurzen Seiten des Rechtecks befestigt und deren Hall-Elektroden mit den Kreuzesarmen verbunden sind. Es wurde dazu eine kreuzförmige Wismuthplatte $\lambda = 3 \cdot 1$, $\beta = 1 \cdot 0$ Ctm. verwendet und der Effect zunächst in der gewöhnlichen Weise bestimmt. Sodann wurden die Elektroden abgenommen und nun vier punktförmige Elektroden

an der Randfläche, zwei an diagonal liegenden Ecken, zwei an den langen Seiten des Rechtecks angelöthet, so dass die Verbindungslinie der letzteren Elektroden ungefähr auf der die erstgenannten verbindenden Diagonale senkrecht war. Das erste Paar stellte die Primär-, das zweite die Hall-Elektroden vor oder umgekehrt. Der Effect war (bis auf etwa 1⁰/₀) gleich gross, wie ihn die in der gewöhnlichen Art (nach Hall) hergerichtete Kreuzplatte lieferte.

Es genügt somit, um den vollen Effect zu erhalten, vier punktförmige Elektroden an beliebigen Stellen des Plattenrandes anzubringen und dieselben alternirend als Primär- und Hall-Elektroden zu verwenden; im Übrigen ist die Gestalt der Platte, wenn nur die Dicke eine gleichförmige ist, ohne Einfluss. Dieser Satz war uns noch nicht bekannt, als wir die Messungen von R für die verschiedenen Substanzen machten; deshalb sind alle unsere Versuche, wie an betreffender Stelle erwähnt, mit kreuzförmig gestalteten Platten und ausgedehnten Primär-Elektroden angestellt worden.

Über grösste ganze Zahlen.

Von dem w. M. Leopold Gegenbauer.

Herr M. A. Stern hat in der Abhandlung „Über einige Eigenschaften der Function Ex“ (Journal für die reine und angewandte Mathematik von C. W. Borchardt, 59. Band, S. 146 ff) folgendes Theorem abgeleitet:

Sind p und q zwei positive ungerade theilerfremde ganze Zahlen, so enthält die Reihe:

$$\left[\frac{2p}{q}\right], \left[\frac{4p}{q}\right], \left[\frac{6p}{q}\right], \ldots, \left[\frac{(q-1)p}{q}\right]$$

ebensoviel Zahlen von der Form $4n+1$ als von der Form $4n+2$, während die Reihe:

$$\left[\frac{p}{q}\right], \left[\frac{3p}{q}\right], \left[\frac{5p}{q}\right], \ldots, \left[\frac{(q-2)p}{q}\right]$$

wenn p von der Form $4n+1$ ist, ebenso viel Zahlen von der Form $4n+2$ als von der Form $4n+3$ und, falls p von der Form $4n+3$ ist, ebensoviel Zahlen von der Form $4n$ als von der Form $4n+1$ enthält.

Der auf die ganzen Zahlen p von der Form $4n+1$ bezügliche Theil dieses Satzes ist, wie Herr Stern in den Nachrichten von der k. Gesellschaft der Wissenschaften und der Georg-Augusts-Universität zu Göttingen aus dem Jahre 1869 („Über einen Satz von Gauss.“ Von M. A. Stern, a. a. O. S. 330 ff) mittheilte, schon in einem von Gauss höchst wahrscheinlich im Laufe des Wintersemesters 1824—1825 geschriebenen Hefte enthalten.

Der arithmetische Satz des Herrn Stern ist ein specieller Fall des folgenden allgemeinen Theorems:

Sind p und $q=2r+1$ positive theilerfremde ganze Zahlen, so enthält die Reihe:

$$\left[\frac{p}{q}\right], \left[\frac{3p}{q}\right], \left[\frac{5p}{q}\right], \ldots, \left[\frac{(q-2)p}{q}\right]$$

wenn p von der Form $(2\varkappa+1)\mu-1$ ist, ebensoviel Zahlen von der Form $2\varkappa\mu-1$ als von der Form $(2\varkappa+1)\mu$ und die Reihe:

$$\left[\frac{2p}{q}\right], \left[\frac{4p}{q}\right], \left[\frac{6p}{q}\right], \ldots, \left[\frac{(q-1)p}{q}\right]$$

ebensoviel Zahlen von der Form $(2\varkappa+1)\mu-1$ als von der Form $2\varkappa\mu-2$; ist aber p von der Form $(2\varkappa+1)\mu+1$, so enthält die erste Reihe ebensoviel Zahlen von der Form $2\varkappa\mu$ als von der Form $(2\varkappa+1)\mu-1$ und die zweite ebensoviel Zahlen von der Form $2\varkappa\mu+1$ als von der Form $(2\varkappa+1)\mu$. Ist p von der Form $2\varkappa\mu-2$, so enthält die Reihe:

$$\left[\frac{(q+1)p}{2q}\right], \left[\frac{(q+3)p}{2q}\right], \left[\frac{(q+5)p}{2q}\right], \ldots, \left[\frac{(q-1)p}{q}\right]$$

ebensoviel Zahlen von der Form $2\varkappa\mu-1$ als von der Form $(2\varkappa+1)\mu-2$ und die Reihe:

$$\left[\frac{p}{q}\right], \left[\frac{2p}{q}\right], \left[\frac{3p}{q}\right], \ldots, \left[\frac{(q-1)p}{2q}\right]$$

ebensoviel Zahlen von der Form $2\varkappa\mu-2$ als von der Form $(2\varkappa+1)\mu-1$, ist aber p von der Form $2\varkappa\mu+2$, so enthält die erste Reihe ebensoviel Zahlen von der Form $2\varkappa\mu$ als von der Form $(2\varkappa+1)\mu+1$ und die zweite ebensoviel Zahlen von der Form $2\varkappa\mu+1$ als von der Form $(2\varkappa+1)\mu$.

Über die zum theoretischen Beweise des Avogadro'schen Gesetzes erforderlichen Voraussetzungen.

(Mit 3 Holzschnitten.)

Von dem w. M. **Ludwig Boltzmann** in Graz.

Es hat Herr Tait[1] unter einer Reihe specieller Annahmen einen sehr exacten Beweis des Avogadro'schen Gesetzes, oder vielmehr des Satzes geliefert, dass im Falle des Wärmegleichgewichtes die mittlere lebendige Kraft der Moleküle zweier gemischter Gase gleich sein muss. Dagegen scheint mir Herr Tait nicht den mindesten Beweis geliefert zu haben, dass die von ihm gemachten, speciellen Annahmen zur Begründung des in Rede stehenden Satzes unentbehrlich sind oder gar, dass noch allgemeinere, von mir[2] und Maxwell[3] aufgestellte Sätze unrichtig seien.

Ich glaube bei meinen Rechnungen die Voraussetzungen genau präcisirt und immer mit möglichster Consequenz daraus Schlüsse gezogen zu haben und daher den Vorwurf Herrn Tait', dieselben seien mehr ein Spiel mit Symbolen als ein folgerichtiges Raisonnement, nicht zu verdienen, welcher übrigens auch die soeben citirte Abhandlung Maxwell's treffen müsste, wo dieser meine von H. Tait in Zweifel gezogenen Sätze acceptirt und weiter begründet. Der Widerspruch dieser Sätze mit gewissen Erfahrungsthatsachen scheint mir nur durch eine zu grosse Verallgemeinerung derselben entstanden zu sein. Man muss bedenken, dass die Analyse immer nur Systeme behandelt, welche den Molekülen der Natur mehr oder minder analog, nicht aber mit ihnen congruent sind.

---

[1] Phil. Mag. 5. Serie. Vol. 21, pag. 343, 1886.

[2] Sitzber. d. Wien. Akad. d. Wissensch. Bd. 58. 1868; Bd. 63 9. März 1871, 13. April 1871; Bd. 66, 10. October 1872.

[3] Cambridge, Phil. Trans. 12, part. 3, p. 547. 1879.

Das Verhalten warmer Körper wird sicher durch die Wärmestrahlung, vielleicht auch durch Elektricitätsbewegungen etc. beeinflusst, was weder von mir, noch in irgend einer andern mechanischen Theorie der Wärme berücksichtigt wurde. Absolute Übereinstimmung mit den Thatsachen kann daher gar nicht erwartet werden. Es kann sich nur darum handeln: 1. ob die aufgestellten Sätze wirklich consequent aus den gemachten Annahmen folgen, und 2. ob die Analogie zwischen den Eigenschaften der betrachteten Systeme und denen warmer Körper eine zweifellose ist.

Letztere Analogie wird aber erst durch Einbeziehung aller meiner Arbeiten, namentlich auch der über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie vollkommen klar.

Obwohl schon Herr Burbury [1] begründete Einwendungen gegen den Aufsatz des Herrn Tait gemacht hat, so scheint es mir doch wünschenswerth, die Frage noch eingehender zu diskutiren, welche von den Voraussetzungen des Herrn Tait wirklich zur Beweisführung unentbehrlich sind. Ich will hiebei dem Vorgange Herrn Tait's folgen und vorläufig wieder nur einige specielle Fälle behandeln, um nicht durch zu grosse Allgemeinheit schwer verständlich zu werden. Obwohl er es nicht ausdrücklich erwähnt, macht derselbe doch implicit auch die Annahme, dass sich zwei Moleküle beim Zusammenstosse wie elastische Kugeln verhalten. Denn bei einem andern Gesetze der Wechselwirkung würden die Gleichungen Herrn Tait's auf Seite 346 nur dann gelten, wenn die von ihm daselbst mit u und v bezeichneten Grössen die Componenten in der Richtung der Apsidenlinie wären; auf diese wären aber dann die Rechnungen auf Seite 347 nicht mehr anwendbar. Ich will dieselbe Voraussetzung machen, und mich ganz der Bezeichnungen meiner Theorie der Gasdiffusion, 1. Theil,[2] bedienen.

Ich habe daselbst den Stoss zweier elastischer Kugeln mit Rücksicht auf die Gastheorie möglichst allseitig behandelt. Die Figuren und Formeln sind freilich etwas weitläufig, aber dafür auch sehr allgemein und wie ich glaube, anschaulich, wenn man sich einmal daran gewöhnt hat.

[1] Phil. mag. 5. ser. vol. XXI, p. 481, 1886.

[2] Sitzber. d. Wien. Akad. Bd. 86, pag. 63, Juni 1882.

Zwei elastische Kugeln (Moleküle) von den Massen m und M sollen aufeinander stossen. $v = \Omega v$ und $V = \Omega V$ seien die Geschwindigkeiten derselben vor dem Stosse, (siehe Fig. 1.) $v' = \Omega v'$ und $V' = \Omega V'$ nach demselben, δ sei die Summe der Radien der Kugeln, $r = vV$ deren relative Geschwindigkeit vor dem Stosse, welche nach demselben die Richtung $r' = v'V'$ haben soll. ΩC sei die Centrallinie der Kugeln im Momente des Stosses. Es sei

$$\sphericalangle vV = T, \ \sphericalangle vr = G, \ \sphericalangle rr' = 2S, \ \sphericalangle r, \Omega C = 90^0 + S,$$
$$\sphericalangle v'V' = T', \ \sphericalangle v'r' = G'.$$

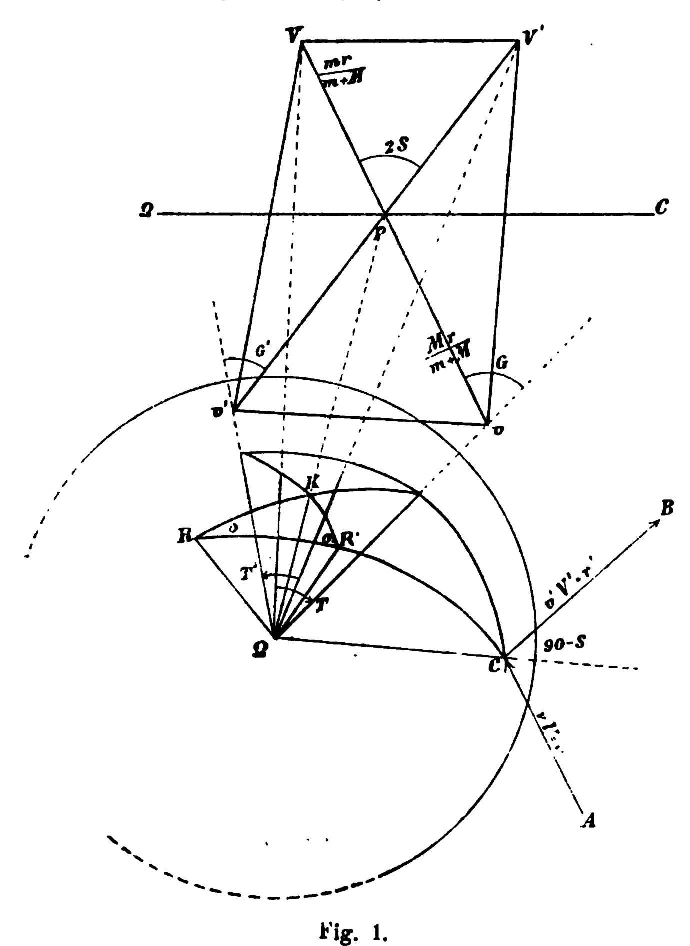


Fig. 1.

O sei der Winkel der Ebenen r, v und r, ΩC, O' der Winkel der Ebenen r', v' und r', ΩC. Die Cosinus und Sinus der Winkel bezeichne ich mit den entsprechenden kleinen lateinischen und griechischen Buchstaben. Ich schliesse zur Veranschaulichung unter Fig. 1 diejenigen Linien der Fig. 2 meiner soeben citirten Theorie der Gasdiffusion bei, welche hier nöthig sind. Dann ist nach Formel 21) pag. 72 dieser Abhandlung

$$D = \frac{mv'^2}{2} - \frac{mv^2}{2} = \frac{2mMvr}{m+M}(g\sigma^2 - \gamma s\sigma o) + \frac{2mM^2r^2\sigma^2}{(m+M)^2} \qquad 1)$$

Die rechte Seite stimmt vollkommen mit dem Ausdrucke, welchen Herr Tait auf Seite 346 für $\frac{P}{2}(u'^2 - u^2)$ findet, da nach Gleichung 20) meiner Abhandlung die von Herrn Tait mit u bezeichnete Grösse den Werth $v(-g\sigma + \gamma s o)$ hat, wogegen u—v die Projection von r auf ΩC, also gleich $r\sigma$ ist. Seien nun sowohl von den Molekülen mit den Massen m (den Molekülen erster Art) als auch von denen mit den Massen M (den Molekülen zweiter Art) sehr viele in einem Raume gleichförmig gemischt und bezüglich der Richtung ihrer Geschwindigkeiten gleichmässig orientirt. Von allen möglichen Zusammenstössen, welche überhaupt stattfinden können, wollen wir zunächst blos jene hervorheben, für welche die Variablen v, V, T, S, O zwischen den unendlich nahen Grenzen

$$\left.\begin{array}{c} v \text{ und } v+dv,\ V \text{ und } V+dV,\ T \text{ und } T+dT, \\ S \text{ und } S+dS,\ O \text{ und } O+dO \end{array}\right\} \qquad 2)$$

liegen.

In der Figur 1 ist eine dem Moleküle der mit Masse M concentrische ruhend gedachte Kugel vom Radius δ gezeichnet. Alle Geraden sind vom Durchschnittspunkte mit der Oberfläche dieser Kugel an punktirt. Die Bögen sind grösste Kreisbögen dieser Kugel. Gegen diese Kugel fliegen die Moleküle mit der Masse m an, wobei deren Centra relativ gegen das erstere Molekül die Gerade AC beschreiben, welche parallel vV und ΩR ist. Im Punkte C werden die Centra nach der Richtung CB reflektirt, welche parallel $v'V'$ und $\Omega R'$ ist. Die Relativbewegung vor dem Stosse, auf welche es hier allein ankommt, bleibt unverändert, wenn wir uns die Moleküle von der Masse m ruhend und die in Figur 1 gezeichnete Kugel mit der Geschwindigkeit $r = vV$ in

der ΩR entgegengesetzten Richtung bewegt denken. Theilen wir deren Oberfläche durch eine auf ΩR senkrechte und durch ihr Centrum gehende Ebene in zwei Hälften, so wird bei der zuletzt genannten Auffassung der Relativbewegung die vorausgehende Hälfte in der Zeiteinheit einen von zwei Halbkugeln und einer Cylinderfläche begrenzten Raum vom Volumen $\pi\delta^2 r$ durchstreichen. Von diesem gesammten Raume ist noch ein kleiner Theil in folgender Art herauszuschneiden. ΩC ist derjenige Radius der Kugel, welcher der Richtung der Centrilinie parallel ist. Indem wir den Punkt C auf der Kugeloberfläche so bewegen, dass S bei ungeänderter Richtung von ΩR um dS wächst, beschreibt C ein Linienelement von der Länge δdS. Bewegen wir dagegen C so, dass O um dO wächst, so beschreibt C ein Linienelement von der Länge $\delta s dO$. Beide bestimmen auf der Kugel ein Flächenelement vom Flächeninhalte $\delta^2 s dS dO$. Dieses ist gegen die Richtung von r um den Winkel S geneigt. Da sich die Halbkugel mit der Geschwindigkeit r in der Richtung — ΩR bewegt, so durchwandert dieses Flächenelement in der Zeiteinheit ein Prisma vom Volumen $r\delta^2 s\sigma dS dO$. Sobald das Centrum eines Moleküls erster Art in diesem Prisma liegt, stösst es mit dem Moleküle zweiter Art in der betrachteten Weise zusammen.

Von allen Molekülen erster Art, welche in diesem Prisma liegen, haben wir blos diejenigen zu betrachten, deren Geschwindigkeit zwischen den Grenzen v und $v+dv$ liegt und deren Geschwindigkeitsrichtung mit der Richtung von V einen Winkel bildet, welcher zwischen T und $T+dT$ liegt. Seien in der Volumeneinheit $4\pi v^2 f(v) dv$ Moleküle erster Art vorhanden, welche die erstere Bedingung erfüllen, so sind im obigen Prisma

$$2\pi v^2 f(v) r\delta^2 \tau s\sigma .\, dv\, dS\, dT\, dO$$

Moleküle erster Art vorhanden, welche auch noch der letzteren Bedingung genügen.

Seien ferner in der Volumeneinheit $4\pi V^2 F(V) dV$ Moleküle zweiter Art, deren Geschwindigkeiten zwischen den Grenzen V und $V+dV$ liegen. Dann hat man den obigen Ausdruck noch mit diesem Factor zu multipliciren und erhält für die gesammte Zahl der Zusammenstösse, welche in der Zeit- und Volumenein-

heit zwischen einem Moleküle erster Gattung und einem Moleküle zweiter Gattung so erfolgen, dass dabei die Bedingungen 2) erfüllt sind, den Werth:

$$dZ = 8\pi^2 v^2 V^2 f(v) F(V) r\delta^2 \tau s \sigma dv dV dT dS dO. \qquad 3)$$

Um hieraus die Zahl Z alle Zusammenstösse zu erhalten, welche überhaupt in der Zeit- und Volumeneinheit zwischen einem Moleküle erster Gattung und einem zweiter Gattung stattfinden, haben wir bezüglich O von 0 bis 2π, bezüglich T von 0 bis π, bezüglich S von bis O bis $\frac{\pi}{2}$, bezüglich v und V von 0 bis ∞ integriren, was wir durch $Z = \int dZ$ bezeichnen wollen.

$J = \int DdZ$ ist die lebendige Kraft, welche durch alle diese Zusammenstösse den Molekülen erster Gattung zugeführt wird. Integrirt man den Ausdruck DdZ zunächst nach O und S, so ergibt sich

$$8\pi^3 v^2 f(v) . V^2 F(V) r\delta^2 \tau dv dV dT \frac{mM}{m+M}\left(vrg + \frac{Mr^2}{M+m}\right) \qquad 4)$$

während dZ über dieselben Variabeln integrirt, liefert $8\pi^3 v^2 f(v) V^2 F(V) r\delta^2 \tau dv dV dT$. Der Quotient beider Ausdrücke kann als die lebendige Kraft bezeichnet werden, welche im Mittel von den Molekülen zweiter Art an die erster Art übertragen wird, wenn die Grösse der Geschwindigkeiten v und V und deren Winkel T gegeben ist. Dieser Quotient ist

$$\frac{mM}{m+M}\left[vrg + \frac{Mr^2}{m+M}\right].$$

Es steht dies in voller Übereinstimmung mit dem ersten Ausdrucke für $l'_1 - l_1$, welchen Stefan in seiner Abhandlung über die dynamische Theorie der Diffusion der Gase [1] gegen Ende des zweiten Abschnittes findet, und welcher nach Verbesserung einiger Druckfehler lautet:

$$l'_1 - l_1 = -\frac{2mm_1}{(m_1+m_2)^2}\left[l_1 - l_2 - \frac{m_1 - m_2}{2}(x_1 x_2 + y_1 y_2 + z_1 z_2)\right]$$

Denn im Stefan'schen Ausdrucke ist:

---

[1] Wien. Sitzber. Bd. 65, April 1872.

$$l_1 = m\frac{v^2}{2},\ l_2 = M\frac{V^2}{2},\ x_1x_2+y_1y_2+z_1z_2 = vVt = vrg+v^2$$

und es ist

$$V^2 = v^2+r^2+2vrg.$$

Allein die weiteren Schlüsse Stefan's würden blos für den Fall zutreffen, dass die Moleküle mit einer der fünften Potenz der Entfernung verkehrt proportionalen Kraft aufeinander wirken. In diesem Falle fällt nämlich der Factor r aus dZ heraus und bei der weitern Integration nach dT verschwinden die Glieder

$$x_1x_2+y_1y_2+z_1z_2.$$

Bei elastischen Kugeln dagegen sind die Zusammenstösse um so wahrscheinlicher je grösser die relative Geschwindigkeit r ist, daher sind für jedes der Producte x_1x_2, y_1y_2, z_1z_2 positive Werthe wahrscheinlicher als negative und man kann nicht im Mittel $x_1x_2+y_1y_2+z_1z_2 = 0$ setzen. In der That wollen wir den Ausdruck 4) auch noch nach T integriren, so haben wir zu berücksichtigen, dass $r^2 = v^2+V^2-2vVt$, $rg = Vt-v$ ist.

Die Integration liefert also:

$$\frac{8\pi^3 mM}{m+M} vf(v)\, VF(V)\delta^2 dv dV \int\left(\frac{V^2-v^2}{2}+\frac{M-m}{M+m}\frac{r^2}{2}\right)r^2 dr$$

die obere Grenze ist $V+v$, die untere aber $V-v$ oder $v-V$ je nachdem $V>v$ oder umgekehrt ist. Im ersten Falle hat das Integrale den Werth:

$$-{}^1/_3 v^5 - {}^2/_3 v^3 V^2 + vV^4 + \frac{M-m}{M+m}({}^1/_5 v^5 + 2v^3 V_2 + vV^4) \qquad 5)$$

Im letzten Fall sind V und v zu vertauschen. Wählt man daher die Functionen f und F ganz willkürlich, so wird $\int DdZ$ im Allgemeinen nicht verschwinden, wenn die Moleküle der ersten und zweiten Art gleiche lebendige Kraft haben. Mit anderen Worten: wenn auch die Moleküle erster und zweiter Art gleiche lebendige Kraft haben, so kann doch, sobald f und F willkürlich gewählt werden, im ersten Zeitmomente den Molekülen erster Art von denen zweiter Art oder auch umgekehrt lebendige Kraft zugeführt werden. Sie würde ihnen fortwährend zugeführt, wenn durch irgend welche äussere Einwirkung die ursprünglich gewählten Werthe der Functionen f und F gewaltsam fortwährend erhalten würden.

Wenn z. B. bei gleichmässiger Vertheilung im Raume und gleicher Wahrscheinlichkeit aller Geschwindigkeitsrichtungen die Moleküle erster Gattung alle dieselbe Geschwindigkeit v, die zweite Gattung alle die gleiche andere Geschwindigkeit $V > v$ hätten, so würde im ersten Momente dann keine Mittheilung von lebendiger Kraft an die Moleküle erster Gattung durch die Moleküle zweiter Gattung stattfinden, wenn der Ausdruck 5) verschwinden würde. Setzt man die jedenfalls positive Grösse

$$\frac{m-M}{m+M} = \mu, \frac{V^2}{v^2} = x,$$

so folgt

$$(1-\mu)x = {}^1/_3 + \mu + \sqrt{\frac{4}{9} + \frac{8\mu}{15} + \frac{4\mu^2}{5}},$$

$$3Mx = 2m - M + \sqrt{\frac{4}{5}(5m^2 - 2mM + 2M^2)}$$

Wenn m nur wenig grösser ist, als M, etwa $m = M(1+\varepsilon)$, so liefert dies nahe $MV^2 = mv^2 . \left(1 + \frac{\varepsilon}{5}\right)$ für $m = 4M$ folgt:

$$MV^2 = mv^2(1 \cdot 21 \ldots)$$

Wenn m sehr gross gegenüber M ist, so folgt angenähert

$$MV^2 = {}^4/_3 mv^2.$$

Die Bedingung, dass den Molekülen erster Gattung im ersten Momente im Mittel keine lebendige Kraft mitgetheilt wird, erfordert also, dass die Moleküle mit kleineren Massen grössere lebendige Kraft haben, als die übrigen. Es ist aber zu beachten, dass dies nur im ersten Momente gilt; allsogleich werden durch die Zusammenstösse selbst die Geschwindigkeiten der Moleküle erster Gattung untereinander verschieden werden, ebenso die der Moleküle zweiter Gattung, wodurch die Verhältnisse sofort vollständig geändert werden.

Nimmt man das Maxwell'sche Geschwindigkeitsvertheilungsgesetz an, indem man setzt: $f(v) = Ae^{-av^2}$, $F(V) = Be^{-bV^2}$, so findet man durch ganz dieselbe Rechnung, welche auch Herr Tait anstellte, dass die Moleküle zweiter Gattung denen erster Gattung dann im Mittel keine Energie mittheilen und umgekehrt,

wenn die mittlere lebendige Kraft beider dieselbe ist, was ich nach dem Vorgange Tait's das Maxwell'sche Theorem nennen will. Insoweit sind alle Schlussfolgerungen Tait's zweifellos richtig. Es folgt aber hieraus noch durchaus nicht, dass das Vorhandensein der Maxwell'schen Geschwindigkeitsvertheilung dem Beweise des Maxwell'schen Theorems als Annahme vorausgeschickt werden muss. Es kann vielmehr bewiesen werden, dass sich, wie immer die Massen und Durchmesserverhältnisse sein mögen, wenn nur überhaupt die Moleküle erster Gattung mit denen zweiter Gattung zum Zusammenstosse gelangen, dadurch von selbst sowohl unter den ersteren als auch den letzteren Molekülen das Maxwell'sche Geschwindigkeitsvertheilungsgesetz herstellt.

Es ist dabei nicht einmal nothwendig anzunehmen, dass die Moleküle erster Gattung überhaupt unter sich zusammenstossen, ebenso wenig, dass die Moleküle zweiter Gattung unter sich zusammenstossen. Die einzigen Voraussetzungen sind, dass sowohl die Moleküle erster als auch die zweiter Gattung gleichförmig im ganzen Raume vertheilt sind, sich durchschnittlich nach allen Richtungen gleich verhalten und dass die Dauer eines Zusammenstosses kurz ist gegen die Zeit, welche zwischen zwei Zusammenstössen vergeht. Den Beweis hiefür habe ich in meiner Abhandlung über das Wärmegleichgewicht von Gasen, auf welche äussere Kräfte einwirken [1] ganz am Schlusse des §. 1 geliefert; da ich jedoch daselbst die Rechnung nur flüchtig andeutete und bloss das Resultat mittheilte, so hat Herr Tait diese Stelle offenbar ganz übersehen und ich will gegenwärtig ausführlicher sein.

Die Moleküle der ersten und zweiten Gasart seien zu Anfang der Zeit ($t = 0$) gleichmässig in einem von unveränderlichen vollkommen elastischen Wänden eingeschlossenen Raume vertheilt; aber die Vertheilung der lebendigen Kraft unter denselben sei eine ganz willkürlich gegebene. Ganz wie früher sei

$$4\pi v^2 f(v,o) dv$$

die Anzahl der Molekule der ersten Gasart in der Volumeneinheit,

---

[1] Wien. Sitzb. Bd. 72, October 1875.

deren Geschwindigkeiten zwischen den Grenzen

$$v \text{ und } v+dv \tag{6}$$

liegen. Ebenso $4\pi V^2 F(V,o)dV$ die Zahl der Moleküle, deren Geschwindigkeiten zwischen

$$V \text{ und } V+dV \tag{7}$$

liegen. Da keine Richtung im Raume vor einer anderen und auch kein Volumelement vor einem anderen etwas voraus hat, so können wir annehmen, dass die Vertheilung der lebendigen Kraft auch zu allen folgenden Zeiten eine gleichförmige bleibt. Sie wird aber im Allgemeinen durch die Zusammenstösse verändert werden. Zur Zeit t seien in der Volumeinheit $4\pi v^2 f(v,t)dv$ Moleküle der ersten Gasart, deren Geschwindigkeit zwischen den Grenzen 6) liegt, eine analoge Bedeutung hat $F(V, t)$.

Das Problem ist offenbar in seiner grössten Allgemeinheit gefasst, wenn wir uns $f(v, o)$ und $F(V, o)$ beliebig gegeben denken und die Veränderung dieser Functionen im Verlauf der Zeit bestimmen. Offenbar haben wir da zuvörderst die Zuwächse

$$\vartheta \frac{\partial f(v, t)}{\partial t} \text{ und } \vartheta \frac{\partial F(V, t)}{\partial t}$$

zu bestimmen, welche die Functionen f und F erfahren, während die Zeit vom Werthe t bis zum Werthe $t+\vartheta$ wächst. Während des Zeitelementes ϑ sollen in der Volumeinheit von den daselbst enthaltenen $4\pi v^2 f(v, t)dv$ Molekülen erster Art, deren lebendige Kraft zwischen den Grenzen 6) liegt, n Moleküle mit anderen Molekülen erster Art und N Moleküle mit solchen zweiter Art zusammenstossen. Wir denken uns ϑ so gewählt, dass n und N, obzwar grosse Zahlen, doch noch klein gegenüber $4\pi v^2 f(v,t)dv$ sind.

Da die Zahl derjenigen Moleküle, für welche auch nach dem Zusammenstosse die Geschwindigkeiten zwischen den Grenzen 6) liegen, oder für welche auch die Geschwindigkeit des zweiten zusammenstossenden Moleküls zwischen denselben Grenzen liegt, unendlich klein höherer Ordnung ist, so können wir annehmen, dass die Geschwindigkeiten aller dieser n und ebenso aller N Moleküle nach Verlauf der Zeit ϑ nicht mehr zwischen den Grenzen 6) liegen. $n+N$ ist daher die Zahl derjenigen Moleküle, deren Geschwindigkeit zu Beginn, nicht aber am Ende der Zeit ϑ zwischen den Grenzen 6) liegt.

Während der Zeit ϑ werden aber auch Moleküle, deren Geschwindigkeit vorher nicht zwischen den Grenzen 6) lag, durch die Zusammenstösse eine zwischen diesen Grenzen liegende Geschwindigkeit erhalten und zwar sollen p Moleküle erster Art durch Zusammenstösse mit anderen Molekülen erster Art und P Moleküle erster Art durch Zusammenstösse mit Molekülen zweiter Art eine Geschwindigkeit erhalten, welche zwischen den Grenzen 6) liegt. Dann ist:

$$4\pi v^2 \vartheta \frac{\partial f(v,t)}{\partial t} = p + P - n - N. \qquad 8)$$

Wir fanden früher für die Anzahl der Zusammenstösse, welche in der Zeiteinheit und Volumeneinheit so geschehen, dass dabei die Variablen v, V, T, S und O zwischen den Grenzen 2) eingeschlossen sind, den Ausdruck 3).

Integrirt man diesen Ausdruck bezüglich aller anderen Differentiale bis auf dv und multiplicirt mit ϑ, so ergibt sich

$$N = 8\pi^2 v^2 f(v, t)\, dv \delta^2 \vartheta \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} V^2 F(V, t) r\tau s\sigma\, dV dT dS dO \qquad 9)$$

Durch die Werthe der Variablen v, V, T, S und O ist die Art und Weise des Zusammenstosses vollkommen bestimmt. Die Grösse v' und V' der Geschwindigkeiten beider Moleküle nach dem Stosse, deren Winkel T', sowie der Winkel O', welchen die Ebene $R\Omega R'$ der beiden relativen Geschwindigkeiten mit der Ebene $v'\Omega V'$ der beiden absoluten Geschwindigkeiten v' und V nach dem Stosse bildet, können also als Functionen von v, V, T, S und O ausgedrückt werden. Für alle Zusammenstösse, für welche die letzteren Variablen zwischen den Grenzen 2) liegen, werden auch v', V', T', S' und O' zwischen gewissen unendlich nahen Grenzen liegen, welche wir mit

$$\begin{gathered} v' \text{ und } v'+dv', \quad V' \text{ und } V'+dV' \\ T' \text{ und } T'+dT', \quad O' \text{ und } O'+dO', \quad S \text{ und } S+dS \end{gathered} \qquad 10)$$

bezeichnen wollen. — Der Winkel S hat vor und nach dem Zusammenstosse dieselbe Bedeutung, ist also auch nach dem Zusammenstosse zwischen den Grenzen S und $S+dS$ eingeschlossen.

Nun ist aber klar, dass sich jeder Zusammenstoss auch in umgekehrter Weise abspielen kann. Wenn daher umgekehrt die Werthe der Variablen vor dem Zusammenstosse zwischen den Grenzen 10) lagen, so werden sie nach demselben zwischen den Grenzen 2) liegen. Ganz analog dem Ausdrucke 3) wird also:

$$dZ' = 8\pi^2 v'^2 V'^2 f(v', t)F(V', t).\, \vartheta r\delta^2 \tau' s\sigma dv' dV' dT' dO' dS' \qquad 11)$$

die Zahl der Zusammenstösse sein', welche in der Volumeneinheit während der Zeit ϑ zwischen einem Moleküle erster Gattung und einem zweiter Gattung so geschehen, dass nach denselben die Variablen zwischen den Grenzen 2) liegen. Da v', V', T' und O' als Functionen von v, V, T, O und S bekannt sind, so kann man hier wiederum die Differentiale der letzteren Variablen einführen und erhält:

$$dZ' = 8\pi^2 v'^2 V'^2 f(v', t)F(V', t)\vartheta r\delta^2 \tau' s\sigma \Delta dv dV dT dO dS \qquad 12)$$

wobei

$$\Delta = \Sigma \pm \frac{\partial v'}{\partial v} \cdot \frac{\partial V'}{\partial v} \cdot \frac{\partial T'}{\partial T} \cdot \frac{\partial O'}{\partial O} \qquad 13)$$

ist; die partiellen Differentiale sind bei constantem S verstanden. Integrirt man den Ausdruck 12) über alle Variablen mit Ausnahme von dv, so erhält man alle Zusammenstösse, welche in der Volumeneinheit während der Zeit ϑ zwischen einem Moleküle erster und einem Moleküle zweiter Art so erfolgen, dass nach dem Stosse die Geschwindigkeit des Moleküles erster Art zwischen den Grenzen 6) liegt.

Es ist also

$$P = 8\pi^2 \vartheta\delta^2 dv \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} v'^2 V'^2 f(v', t)F(V', t) r\tau' s\sigma \Delta dV dT dS dO.$$

Es hat schon Maxwell[1] eine Gleichung ausgesprochen, welche in unserer Bezeichnungsweise lautet:

$$\Delta v'^2 V'^2 \tau' = v^2 V^2 \tau \qquad 15)$$

Einen Beweis dieser Gleichung hat er daselbst zwar auch schon dunkel angedeutet, aber durchaus nicht klar angegeben.

[1] Phil. Mag. 4. Série, vol. 35. März 1868.

Ich habe diesen Satz ausführlicher bewiesen, und einen analogen für mehratomige Moleküle entwickelt, wesshalb ich ihn auch in meiner Abhandlung über das Wärmegleichgewicht von Gasen, auf welche äussere Kräfte wirken, als bekannt voraussetzte. Der allgemeinste Satz, in welchem alle andern verwandten Sätze enthalten sind, ist bewiesen in Maxwell's Abhandlung: On Boltzmann's Theorem etc.[1] Da uns jedoch gegenwärtig alle nothwendigen Formeln zur Disposition stehen, so will ich die Gleichung 15) hier durch directe Berechnung der Functionaldeterminante verificiren. Führen wir zunächst statt V und T die Variablen r und G ein, so erhalten wir $V^2 dV \tau dT = r^2 dr \gamma dG$, wie geometrisch evident ist. Ebenso ist

$$V'^2 dV' \tau' dT' = r^2 dr \gamma' dG'.$$

Da r durch den Zusammenstoss nicht verändert wird, so führen wir statt dv, dG, dO die Differentiale der drei Variabeln

$$x = v'^2 = v^2 + \frac{4Mvr}{m+M}(g\sigma^2 - \gamma s\sigma o) + \frac{4M^2 r^2 \sigma^2}{(m+M)^2}$$

$$y = (m+M)v^2 + 2Mvrg + Mr^2$$

$$z = v\gamma\omega$$

ein. Die Berechnung der Functionaldeterminante liefert:

$$dx dy dz = \frac{4Mv^2 r\gamma}{m+M}[(m+M)v(2gs\sigma - \gamma s^2 o + \gamma\sigma^2 o) + 2Mrs\sigma] dv dG dO.$$

Ferner folgt aus dem sphärischen Dreieck RKR', Fig. 1)

$$\omega : \omega' = \sin R'\Omega K : \sin R\Omega K$$

und aus den Dreiecken $P\Omega v$ und $P\Omega v'$

$$\sin R\Omega K : \gamma = v : \Omega P$$

$$\sin R'\Omega K : \gamma' = v' : \Omega P$$

daher

$$v\gamma\omega = v'\gamma'\omega' = z \qquad 16)$$

woraus sich

$$(v'\gamma' o')^2 = v'^2 - v'^2 g'^2 - v^2\gamma^2\omega^2 = \left\{v(2gs\sigma - \gamma s^2 o + \gamma\sigma^2 o) + \frac{2Mr\sigma s}{m+M}\right\}^2$$

---

[1] Cambridge phil. trans. vol. XII., part. III, pag. 547, 1879. Wied. Beibl. 5, pag. 403, 1881.

ergibt. Es ist also:

$$dxdydz = 4Mv^2v'r\gamma\gamma'o'dvdGdO$$

Da ferner

$$x = v'^2,\; y = (m+M)v'^2 + 2Mv'rg' + Mr^2,\; z = v'\gamma'\omega',$$

so folgt

$$dxdydz = 4Mv'^3r\gamma'^2o'dv'dG'dO'$$

woraus die zu beweisende Beziehung zwischen $dvdGdO$ und $dv'dG'dO'$ folgt. Nach Gleichung 15) aber folgt aus 14)

$$P = 8\pi^2\delta^2\vartheta dv\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{\frac{\pi}{2}}\int_0^{2\pi} v^2V^2f(v', t)F(V', t)r\tau s\sigma dVdTdSdO. \tag{17}$$

Aus N und P werden n und p durch einfache Vertauschung der Function F und der Masse M mit f und m gefunden, an Stelle von δ tritt der Durchmesser λ eines Moleküls erster Art.

Es ist also

$$n = 8\pi^2v^2f(v, t)\, dv\lambda^2\vartheta\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{\frac{\pi}{2}}\int_0^{2\pi} V^2f(V, t)r\tau s\sigma dVdTdSdO \tag{18}$$

$$p = 8\pi^2v^2dv\lambda^2\vartheta\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{\frac{\pi}{2}}\int_0^{\pi 2} V^2f(v', t)f(V', t)r\tau s\sigma dVdTdSdO$$

und daher

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial f(v, t)}{\partial t} &= 2\pi\lambda^2\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{\frac{\pi}{2}}\int_0^{2\pi}(f'f'_1 - ff_1)V^2r\tau s\sigma dVdTdSdO + \\ &+ 2\pi\delta^2\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{\frac{\pi}{2}}\int_0^{2\pi}(f'F'_1 - fF_1)V^2r\tau s\sigma dVdTdSdO.\end{aligned}\right\} \tag{19}$$

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial F(V, t)}{\partial t} &= 2\pi\Lambda^2\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{\frac{\pi}{2}}\int_0^{2\pi}(F'F'_1 - FF_1)v^2r\tau s\sigma dvdTdSdO + \\ &+ 2\pi\delta^2\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{\frac{\pi}{2}}\int_0^{2\pi}(f'F'_1 - fF_1)v^2r\tau s\sigma dvdTdSdO.\end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Hiebei ist $f = f(v, t)$, $f_1 = f(V, t)$, $f' = f(v', t)$, $f'_1 = f(V', t)$ $F = F(v, t)$, $F' = F(v', t)$, $F_1 = F(V, t)$, $F_1' = F(V', t)$. Λ ist der Durchmesser eines Moleküls zweiter Art.

Mittelst dieser Gleichungen wollen wir nun den Beweis liefern, dass die Grösse

$$E = \int_0^\infty f(lf - 1)v^2 dv + \int_0^\infty F_1(lF_1 - 1)V^2 dV \qquad 21)$$

deren innige Beziehung zu der von Clausius als Entropie bezeichneten Grösse ich a. a. O. ebenfalls betonte, nur abnehmen, höchstens constant bleiben kann. l bedeutet den natürlichen Logarithmus. Man hat zunächst:

$$\frac{dE}{dt} = \int_0^\infty lf . \frac{\partial f}{\partial t} v^2 dv + \int_0^\infty lF_1 \frac{\partial F_1}{\partial t} V^2 dV$$

daher mit Berücksichtigung der Gleichungen 20)

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{2\pi}\frac{\partial E}{\partial t} &= \\ = \int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{\frac{\pi}{2}}\int_0^{2\pi} &\lambda^2 lf . (f'f'_1 - ff_1)v^2 V^2 r\tau s\sigma dv dV dT dS dO \\ + \int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{\frac{\pi}{2}}\int_0^{2\pi} &\Lambda^2 lF_1(F'F'_1 - FF_1)v^2 V^2 r\tau s\sigma dv dV dT dS dO \\ + \int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{\frac{\pi}{2}}\int_0^{2\pi} &\delta^2 lf(f'F'_1 - fF_1)v^2 V^2 r\tau s\sigma dv dV dT dS dO \\ + \int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{\frac{\pi}{2}}\int_0^{2\pi} &\delta^2 lF_1(f'F'_1 - fF_1)v^2 V^2 r\tau s\sigma dv dV dT dS dO. \end{aligned}\right\} 22)$$

Aus dem Umstande, dass jeder Zusammenstoss auch genau in umgekehrter Weise erfolgen kann, folgt unmittelbar, dass der Werth irgend eines bestimmten Integrales, welches nach Art der obigen über alle möglichen Werthe der vor dem Stosse geltenden Variabeln zu erstrecken ist, sich nicht ändert, wenn man die Werthe der Variabeln vor dem Stosse mit denen nach demselben und umgekehrt vertauscht und schliesslich wieder über alle möglichen Werthe integrirt.

Es wird also für jede in beliebiger Weise aus den Variabeln unter dem Functionszeichen zusammengesetzte Function Ψ sein:

$$\int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{\frac{\pi}{2}}\int_0^{2\pi}\Psi(v, V, T, O, v', V', T', O', S)dvdVdTdSdO =$$

$$\int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{\frac{\pi}{2}}\int_0^{2\pi}\Psi(v', V', T', O', v, V, T, O, S)\Delta dvdVdTdOdS$$

wobei

$$\Delta = v^2 V^2 \tau : v'^2 V'^2 \tau'$$

daher ist die dritte Zeile der Gleichung 22) auch gleich

$$\int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{\frac{\pi}{2}}\int_0^{2\pi}\delta^2 lf'(fF_1-f'F'_1)v^2V^2r\tau s\sigma dvdVdTdSdO$$

ebenso die vierte gleich

$$\int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{\frac{\pi}{2}}\int_0^{2\pi}\delta^2 lF'_1(fF_1-f'F'_1)v^2V^2r\tau s\sigma dvdVdTdSdO.$$

Für die Summe der dritten und vierten Zeile findet man, indem man aus den früheren und den jetzt gefundenen Ausdrücken das arithmetische Mittel nimmt

$$\tfrac{1}{2}\int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{\frac{\pi}{2}}\int_0^{2\pi}\delta^2(f'F'_1-fF_1)\, l\frac{fF_1}{f'F'_1}v^2V^2r\tau s\sigma dvdVdTdSdO$$

Dieselben Transformationen haben wir auch auf die erste und zweite Zeile der Gleichung 22) anzuwenden. In den letzteren Ausdrücken spielen aber zudem die beiden stossenden Moleküle genau dieselbe Rolle, wesshalb man hier auch die auf das erste Molekül bezüglichen Grössen mit den auf das zweite Molekül bezüglichen und umgekehrt vertauschen kann. Wenn beide Moleküle derselben Gattung angehören, ist wieder allgemein:

$$\int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{\frac{\pi}{2}}\int_0^{2\pi}\Psi(v, V, T, O, v', V', T', O', S)dvdVdTdSdO =$$

$$\int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{\frac{\pi}{2}}\int_0^{2\pi}\Psi(V, v, T, O, V', v', T'. O', S)dvdVdTdSdO.$$

daher kann die erste Zeile der Gleichung 22) auch so geschrieben werden:

$$\int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{\frac{\pi}{2}}\int_0^{2\pi}\lambda^2 lf_1(f'f'_1-ff_1)v^2V^2r\tau s\sigma dvdVdTdSdO$$

Wendet man hierauf nochmals die auf der vorigen Seite erwähnte Transformation an, so erhält man einen 4. Werth für die erste Zeile der Gleichung 22) und man hat nun statt derselben das arithmetische Mittel aller vier Werthe zu setzen. Verfährt man ebenso mit der zweiten Zeile dieser Gleichung, so findet man endlich

$$\frac{2}{\pi}\frac{dE}{dt} = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} v^2 V^2 r\tau s \sigma dv dV dT dS dO \times$$

$$\times \left[\lambda^2(f'f_1'-ff_1).l\frac{f'f_1'}{ff_1} + \Lambda^2(F'F_1'-FF_1).l\frac{F'F_1'}{FF_1} + 2\delta^2(f'F_1'-fF_1).l\frac{fF_1}{f'F_1'}\right]$$

Für den Zustand des Gleichgewichts der lebendigen Kraft muss f und F daher auch E von der Zeit unabhängig werden; es muss also $\frac{dE}{dt} = 0$ sein. Man sieht aber sofort, dass das zuletzt für $\frac{dE}{dt}$ gefundene Integrale eine Summe von unendlich vielen Gliedern darstellt, die alle nur negativ, höchstens gleich Null sein können, denn wenn $f'f_1'-ff_1$ positiv ist, ist der dabei stehende Factor $l\frac{ff_1}{f'f_1'}$ negativ und umgekehrt.

Daher kann $\frac{dE}{dt}$ nur dann verschwinden, wenn jedes dieser Glieder für sich verschwindet.

Wenn die Moleküle erster Art sehr klein gegen die zweiter Art wären, so wäre $\lambda = 0$, $\Lambda = \delta$. Wir können noch allgemeiner annehmen, dass die Moleküle erster Art für einander vollkommen durchdringlich sind, ebenso die zweiter Art für einander und dass nur jedes der letzteren Moleküle mit einer Kugel von Radius δ umgeben ist, an welcher die Centra der Moleküle erster Art wie unendlich kleine elastische Kugeln reflectirt werden; im letzteren Falle wäre $\Lambda = \lambda = 0$; sobald nur δ von Null verschieden ist, muss noch immer $f'F_1' = fF_1$ für alle Werthe der Variabeln unter den Functionszeichen sein.

Da nun v, V und v' vollkommen independent sind und nur V' durch die Gleichung der lebendigen Kraft bestimmt ist, so findet man hieraus unschwer, $f = Ae^{-hmv^2}$, $F = Be^{-hMV^2}$. Schon durch die Zusammenstösse der Moleküle erster Gattung mit denen zweiter Gattung allein wird also unter allen Molekülen die Maxwell'sche Geschwindigkeitsvertheilung und Gleichheit der mitt-

leren lebendigen Kraft bewirkt. Ich bemerke hier gelegentlich, dass ich nicht begreife, wie man die Gravitation erklären will, wenn man den Lesage'schen ultramundanen Partikeln die Eigenschaften von Gasmolekülen zuschreibt, denn während die Sonne die Erde vor einigen Stössen schirmt, so reflectirt sie wieder andere Partikeln gegen die Erde, welche die Erde sonst nicht treffen würden. Nur wenn die Partikeln von Erde und Sonne nicht reflectirt, sondern absorbirt oder doch unter Verlust von lebendiger Kraft reflectirt werden, folgt eine Anziehung zwischen Sonne und Erde.

Ich habe in meiner Abhandlung „Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen"[1] ganz ähnliche Rechnungen, wie die obigen für eine einzige Molekülgattung nach einer etwas anderen Methode durchgeführt, die sich, wie ich glaube, durch grosse Klarheit auszeichnet und ich erlaube mir den geneigten Leser zu bitten, den ersten Abschnitt dieser Abhandlung durchzulesen.

Man kann auch die dortige Methode leicht auf ein Gemisch zweier Gasarten anwenden. Für die erste derselben sei $\sqrt{x}.\varphi(x,t)dx$ die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit, deren lebendige Kraft zur Zeit t zwischen x und $x+dx$ liegt. Analoge Bedeutung habe $\Phi(x, t)$ für die zweite Gasart. Ich habe dort die Zahl der Zusammenstösse, welche in der Volumen- und Zeiteinheit zwischen zwei Molekülen erster Gattung so geschehen, dass vor dem Stosse deren lebendige Kräfte zwischen den Grenzen

$$x \text{ und } x+dx, \; X \text{ und } X+dX$$

liegen, während nach dem Stosse die des einen Moleküles zwischen x' und $x'+dx'$ liegt, mit

$$\sqrt{xX}\varphi(x, t)dx\varphi(X, t)dX\psi(x, X, x')dx'$$

bezeichnet. Bei veränderlicher Zustandsvertheilung ist darunter immer die Zahl der Stösse während einer sehr kurzen Zeit dividirt durch diese Zeit zu verstehen. Eine analoge Bedeutung habe Ψ für die Zusammenstösse der Moleküle zweiter Art untereinander und χ für die der Moleküle erster Art mit denen zweiter

[1] Wien. Sitzber. Bd. 66, October 1872.

Art. Dann überzeugt man sich wie oben, dass

$$\left.\begin{array}{l}\sqrt{x}\frac{\partial\varphi(x,t)}{\partial t}=\int_0^\infty\int_0^{x+X}dXdx'[\varphi(x',t)\varphi(x+X-x',t)\\ \sqrt{x'(x+X-x')}\psi(x',x+X-x',x)-\varphi(x,t)\varphi(X,t)\sqrt{xX}\psi(x,X,x')+\\ +\varphi(x',t)\Phi(x+X-x',t)\times\sqrt{x'(x+X-x')}\chi(x',x+X-x',x)-\\ -\varphi(x,t)\Phi(X,t)\sqrt{xX}\chi(x,X,x')]\end{array}\right\} 23)$$

woraus $\sqrt{X}\frac{\partial\Phi(X,t)}{\partial t}$ folgt, indem man φ und Φ, x und X, ψ und Ψ untereinander vertauscht. An Stelle von x' kommt dabei die lebendige Kraft X' des zweiten Moleküls nach dem Stosse.

Es wird ferner abgesehen von einem constanten Factor

$$\left.\begin{array}{l}E=\int_0^\infty\sqrt{x}\varphi(x,t)[l\varphi(x,t)-1]dx+\\ \qquad+\int_0^\infty\sqrt{X}\Phi(X,t)[l\Phi(X,t)-1]dx\\ \frac{dE}{dt}=\int_0^\infty\sqrt{x}l\varphi(x,t)\frac{\partial\varphi(x,t)}{\partial t}dx+\int_0^\infty\sqrt{X}l\Phi(X,t)\frac{\partial\varphi(X,t)}{\partial t}dX\end{array}\right\} 24)$$

Bevor wir die obigen Werthe in die Gleichung 24) substituiren, haben wir noch zwei Eigenschaften der Functionen ψ, Ψ und χ festzustellen. In den Functionen ψ und Ψ spielen beide stossenden Moleküle dieselbe Rolle. Es ist also ebenso wahrscheinlich, dass vor dem Stosse die lebendige Kraft des ersten zwischen x und $x+dx$, die des zweiten zwischen X und $X+dX$ und nach dem Stosse die des ersten zwischen x' und $x'+dx'$ liegt, als dass umgekehrt vor dem Stosse die des ersten Moleküls zwischen X und $X+dX$, die des zweiten Moleküls zwischen x und $x+dx$, nach demselben die des zweiten zwischen x' und $x'+dx'$, daher die des ersten zwischen $x+X-x'$ und $x+X-x'+dx'$ liegt. Oder in der Sprache der Algebra

$$\psi(x,X,x')=\psi(X,x,x+X-x') \qquad 25)$$

$$\Psi(X,x,X')=\Psi(x,X,x+X-X'). \qquad 26)$$

Die zweite Eigenschaft kann folgendermassen gewonnen werden: Wir fanden für die Zahl dZ der Zusammenstösse, welche in der Zeit- und Volumeneinheit zwischen einem Moleküle erster und einem zweiter Art so geschehen, dass dabei die Variabeln

v, V, T, S, O zwischen den Grenzen 2) liegen, den Werth 3). Wir wollen zuerst statt V, T die Variabeln r, G einführen. Dann statt G die doppelte lebendige Kraft beider Moleküle

$$y = (m+M)v^2 + Mr^2 + 2Mvrg = (m+M)v'^2 + Mr^2 + 2Mv'rg'$$

diess liefert

$$dZ = \frac{4\pi^2}{M} vr^2 s o dv dr dy dS dO f(v) F(V) \delta^2 .$$

Nun wollen wir bei constanten v, r, y und S statt O die Variable v' einführen. — Da hiebei auch g constant ist, so liefert die Gleichung:

$$v'^2 = v^2 + \frac{4Mvr}{m+M}(g\sigma^2 - \gamma s\sigma o) + \frac{4M^2r^2\sigma^2}{(m+M)^2}$$

$$dZ = \frac{m+M}{M^2} \frac{2\pi^2 v' r \delta^2}{\gamma\omega} dv dv' dr dy dS f(v) F(V).$$

Führt man endlich statt v, v' die lebendigen Kräfte x und x' ein, so wird

$$dZ = \frac{m+M}{m^2M^2} \frac{2\pi^2 r \delta^2}{v\gamma\omega} dx dx' dy dr dS f(v) F(V)$$

Nun ist $4\pi v^2 f(v) dv = \sqrt{x}\varphi(x, t) dx$, daher

$$f(v) = \frac{m\sqrt{m}}{4\pi\sqrt{2}} \varphi(x, t), \; F(V) = \frac{M\sqrt{M}}{4\pi\sqrt{2}} \Phi(X, t)$$

also, da bei constanten x und x' offenbar $dy = dX$ ist,

$$dZ = \frac{m+M}{16\sqrt{mM}} \varphi(x, t)\Phi(X, t) \frac{r\delta^2}{v\gamma\omega} dx dx' dX dr dS.$$

Es ist also die früher mit $\sqrt{xX}\chi(x, X, x')$ bezeichnete Grösse gleich:

$$\frac{m+M}{16\sqrt{mM}} \delta^2 \iint \frac{r dr dS}{v\gamma\omega}$$

wobei die Integration über alle bei den gegebenen x, X, x' möglichen Werthe zu erstrecken ist. Vertauscht man die Werthe vor und nach dem Zusammenstosse, so wird

$$\sqrt{x'(x+X-x')}\chi(x', x+X-x', x) = \frac{m+M}{16\sqrt{mM}} \delta^2 \iint \frac{r dr dS}{v'\gamma'\omega'}.$$

Da nach Gleichung 16) $v' \gamma' \omega' = v\gamma\omega$ ist und auch die Grenzen beider Doppelintegrale dieselben sind, so folgt sofort

$$\sqrt{xX}\chi(x, X, x') = \sqrt{x'(x-X-x')}\,\chi(x', x+X-x', x). \quad 27)$$

Zwei analoge Gleichungen gelten für ψ und Ψ.

Die weiteren Rechnungen bestehen nur mehr in rein algebraischen Transformationen der bestimmten Integrale und geschehen ganz wie im ersten Abschnitte meiner bereits besprochenen weiteren Studien. Ich will daher nur kurz den Weg andeuten, den man einzuschlagen hat. Nach Substitution der Werthe von $\frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial t}$ und $\frac{\partial \Phi(X, t)}{\partial t}$ in Gleichung 24) erscheint daselbst ein Glied mit $l\varphi(x, t) . [\varphi(x', t)\varphi(x+X-x', t) - \varphi(x, t)\varphi(X, t)]$.

Dieses ist mit Hilfe einer der Gleichung 27) analogen Gleichung für ψ in ein Gleiches zu verwandeln, das vor der eckigen Klammer den Factor $-l\varphi(x', t)$ besitzt. Beide sind durch Gleichung 25) in zwei Glieder zu verwandeln, die vor der eckigen Klammer die Factoren $l\varphi(X, t)$ und $-l\varphi(x+X-x', t)$ haben. Das arithmetische Mittel aller vier so gewonnenen Ausdrücke ist in Gleichung 24) statt des transformirten Gliedes zu substituiren. Ganz ebenso ist das Glied mit

$$l\Phi(X, t) . [\Phi(X', t)\Phi(x+X-X', t) - \Phi(X, t)\Phi(x, t)]$$

zu behandeln.

Die noch übrigen Glieder sind nur einmal mittelst Gleichung 27) so zu transformiren, dass statt der Factoren $l\varphi(x, t)$ und $l\Phi(X, t)$ die Factoren $-l\varphi(x', t)$ und $-l\Phi(x+X-x', t)$ auftreten und wieder das arithmetische Mittel des ursprünglichen und transformirten Ausdruckes zu nehmen. Auf diese Art erweist sich $\frac{\partial E}{dt}$ wieder als eine Summe von lauter Gliedern, von denen jedes einzeln verschwinden muss, wenn $\frac{dE}{dt}$ verschwinden soll. Es können ψ und Ψ gleich Null sein; sobald nur χ für kein endliches Gebiet der Variabeln verschwindet, d. h. sobald nur die Moleküle erster Gattung mit denen zweiter Gattung frei zusammenstossen, können diese Glieder nur dann einzeln verschwinden, wenn sowohl unter den Molekülen der ersten als auch der zweiten Gasart das Maxwell'sche Geschwindigkeitsver-

theilungsgesetz herrscht und die mittlere lebendige Kraft eines Moleküls für beide Gasarten gleich ist.

Durch die obigen Betrachtungen kann übrigens auch der noch allgemeinere Satz, welchen Herr Burbury a. a. O. aufgestellt hat, ganz zweifellos bewiesen werden. In der That nehmen wir an, die erste Gasart bestehe wie oben aus sehr vielen Molekülen (den Molekülen A), welche aber untereinander nicht zusammenstossen, die zweite Gasart dagegen bestehe nur aus einem einzigen Moleküle B, welches mit den Molekülen der ersten Gasart zusammenstösst. Die Zeit seiner freien Bewegung sei gross gegenüber der Dauer eines Zusammenstosses. Das Ganze sei in einem Gefässe R mit unveränderlichen elastischen Wänden eingeschlossen. R bezeichne auch den Rauminhalt des Gefässes. Jedenfalls muss sich endlich ein stationärer Zustand herstellen, in welchem die Moleküle der ersten Gasart durchschnittlich gleichförmig in Gefässe vertheilt sind und für ihre Geschwindigkeit jede Richtung im Raume gleich wahrscheinlich ist. In diesem Zustande seien in der Volumeneinheit $4\pi v^2 f_1(v) dv$ Moleküle, deren Geschwindigkeiten zwischen den Grenzen 6) liegen. Das Molekül B wird freilich seine Geschwindigkeit fortwährend wechseln; allein wenn wir nach Eintritt des stationären Zustandes eine sehr lange Zeit vergehen lassen, so wird seine Geschwindigkeit während derselben durchschnittlich mit gleicher Wahrscheinlichkeit alle möglichen Richtungen im Raume angenommen haben und die Wahrscheinlichkeit, dass seine Geschwindigkeit zwischen den Grenzen 7) liegt, wird jedenfalls irgend eine Function von V sein, welche wir mit

$$4\pi V^2 R F_1(V) dV$$

bezeichnen wollen. Wir denken uns nun unendlich viele vollkommen gleich beschaffene Gefässe R gegeben, in jedem derselben seien gleich viele wie oben beschaffene Moleküle A vorhanden, und zwar soll in jedem dieselbe Geschwindigkeitsvertheilung bestehen. $4\pi v^2 f(v) dv$ sei die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit, deren Geschwindigkeiten zwischen den Grenzen 6) liegen. In jedem der Gefässe R soll sich ein einziges Molekül B befinden, und zwar soll sich in den verschiedenen Gefässen dieses Molekül bald hier bald dort, bald nach dieser bald nach jener Richtung mit gleicher Wahrscheinlichkeit be-

wegen. Die Zahl der Gefässe R, für welche die Geschwindigkeit der Moleküls B zwischen den Grenzen 7) liegt, sei $4\pi N V^2 R F(V) dV$, wobei N die Zahl aller Gefässe darstellt, deren jedes das Volumen R hat. Es finde sonst kein Zusammenstoss statt, als dass das Molekül B in jedem Gefässe mit den daselbst befindlichen Molekülen A zusammenstösst. Es ist dann offenbar mindestens im ersten Zeitmomente $\frac{\partial F}{\partial t}$ durch dieselbe Gleichung bestimmt, durch welche oben $\frac{\partial F(V,t)}{\partial t}$ bestimmt war, da es vollkommen gleichgiltig ist, ob sich alle Moleküle B in demselben Gefässe oder jedes in einem gleichbeschaffenen befindet.

Denkt man sich aber alle N Gefässe vom Volumen R zu einem einzigen zusammengefügt, so erhält man ein Gefäss vom Volumen NR, in welchem auf die Volumeneinheit $4\pi\ V^2 F(V) dV$ Moleküle zweiter Art entfallen, deren Geschwindigkeiten zwischen den Grenzen 7) liegen. Damit dies kein echter Bruch, sondern eine grosse Zahl sei, kann man sich die Volumeinheit beliebig gross gegenüber R also $1 : R$ als eine beliebig grosse Zahl denken die aber noch sehr klein gegenüber N sein muss.

Die Veränderung von f wird allerdings in den verschiedenen Gefässen verschieden sein. Bezeichnen wir aber mit f das arithmetische Mittel aus allen für die verschiedenen Gefässe geltenden Werthe von f, so wird wieder mindestens im ersten Zeitmomente $\frac{\partial f}{\partial t}$ durch dieselbe Gleichung gegeben sein wie früher $\frac{\partial f(v,t)}{\partial t}$. In den früheren Ausdrücken ist hiebei natürlich $\lambda = \Lambda = 0$ zu setzen, da weder die Moleküle A untereinander zusammenstossen, noch auch die Moleküle B. Von der Wahrheit der obigen Behauptung überzeugt man sich am leichtesten, wenn man sich alle Gefässe R zu einem einzigen grossen Gefässe vom Volumen NR aneinander gefügt denkt, in welchem in der Volumeneinheit $4\pi\ V^2 F(V) dV$ Moleküle B liegen, deren Geschwindigkeit zwischen den Grenzen 7) und $4\pi f(v) v^2 dv$ Moleküle A, deren Geschwindigkeit zwischen den Grenzen 6) liegt. Man könnte nun das Bedenken haben, dass f im Verlaufe der Zeit in den verschiedenen Gefässen verschiedene Werthe annimmt und erst zum Schlusse wieder in allen gleich

wird. — Dieses Bedenken wird am leichtesten dadurch hinweggeschafft, dass man annimmt, dass schon zu Anfang der Zeit f und F die oben mit f_1 und F_1 bezeichneten Werthe hatten. Es bleibt dann alles stationär $\frac{\partial f}{\partial t}$, $\frac{\partial F}{\partial t}$ und $\frac{dE}{dt}$ werden verschwinden. Trotzdem müssen die ersteren beiden Grössen durch die Gleichungen 19) und 20) gegeben sein, (worin $\lambda = \Lambda = 0$). Daher wird auch $\frac{dE}{dt}$ durch die Gleichung 22) gegeben sein müssen und aus dem Umstande, dass es zugleich verschwinden muss, folgt ganz wie früher

$$f = Ae^{-hmv^2}, \quad F = Be^{-hMV^2},$$

womit der Satz Burbury's bewiesen ist. Angenommen ist hiebei blos, dass die Anzahl der Moleküle A eine sehr grosse ist. Da durch wird bewirkt, dass sobald der Zustand stationär geworden ist, die Geschwindigkeitsvertheilung in jedem einzelnen Gefässe nur unmerklich von dem Zustande beeinflusst wird, welchen das gerade in diesem Gefässe befindliche Molekül B besitzt.

Es sei hier nur noch beiläufig bemerkt, dass der Beweis in ganz derselben Weise geführt werden kann, wenn man die Moleküle nicht als elastische Kugeln betrachtet, sondern ein ganz beliebiges anderes Gesetz der Wechselwirkung annimmt, sobald nur erstens für dieses Gesetz die Lagrange-Hamilton'schen Bewegungsgleichungen anwendbar sind und zweitens die Zeit bemerkbarer Wechselwirkung für jedes Molekül verschwindend klein ist gegen die Zeit der freien Bewegung desselben.

NACHTRAG.

Soeben kommt mir eine Abhandlung von Herrn Stankewitsch[1] zu Gesichte, welche den Beweis einer Gleichung zum Gegenstande hat, die dem Wesen nach mit der Gleichung 15) dieser Abhandlung identisch ist. Ich habe schon längst in meiner Abhandlung: „Einige allgemeine Sätze über Wärmegleichgewicht"[2] auf den Zusammenhang einer noch weit allgemeineren Gleichung mit dem Jacobi'schen Principe des letzten Multipli-

[1] Wiedemann's Ann. Bd. XXIX. S. 153. Jahrg. 1886,

[2] Wiener Sitzber. B. LVIII, Mai, 1871.

cators aufmerksam gemacht. Herr Stankewitsch gelangt auf einem gänzlich verschiedenen Wege zum Beweise seiner Gleichung, der jedoch ebenfalls der Art und Weise nachgebildet ist, wie Jacobi das Princip des letzten Multiplicators beweist. So sinnreich auch diese von Stankewitsch angewandte Methode ist, so glaube ich doch im Folgenden noch zeigen zu sollen, dass die betreffende Gleichung in weit einfacherer Weise bewiesen werden kann, wenn man den von Maxwell angedeuteten Weg geht.

Ich will aber vorher beweisen, dass die Gleichung Herrn Stankewitsch's nur eine veränderte Form unserer Gleichung 15) ist. Sei A der Winkel zwischen der Geschwindigkeit v und der Abscissenaxe, B der Winkel der XZ-Ebene mit der Ebene, welche den Richtungen von v und OX parallel ist, endlich K, der Winkel der letzteren Ebene mit der Ebene, welche den Richtungen von v und V parallel ist. Seien ferner ξ, η, ζ die Componenten von v, ξ_1, η_1, ζ_1 die von V in den Richtungen der Coordinatenaxen, so ist zunächst

$$d\xi d\eta d\zeta = v^2 . \alpha . dv . dA . dB \tag{28)}$$

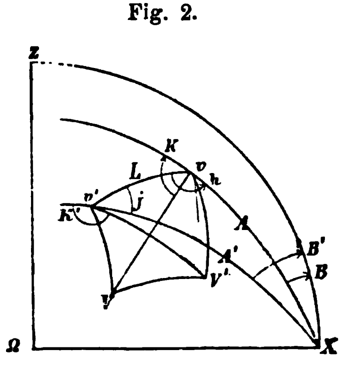
$$d\xi_1 . d\eta_1 . d\zeta_1 = V^2 . \tau . dV . dT . dK \tag{29)}$$

Bezeichnen wir die entsprechenden auf die Geschwindigkeiten v' und V' nach dem Stosse Bezug habenden Grössen mit einem Striche, so ist ebenso

$$d\xi' . d\eta' . d\eta' = v'^2 . \alpha' . dv' dA' dB' \tag{30)}$$

$$d\xi_1' d\eta_1' d\zeta_1' = V'^2 . \tau' dV' dT' . dK' \tag{31)}$$

Fig. 2.



Wir bezeichnen in Figur 2) die Durchschnittspunkte aller dieser vom Centrum Ω einer Kugel vom Radius Eins aufgetragenen Linien mit der Oberfläche der Kugel mit denselben Buchstaben wie die betreffenden Linien selbst. Die Variablen v, V, T, S, O bestimmen blos die Grösse und relative Lage der den Zusammenstoss bestimmenden Linien; sie bestimmen das, was ich die Gestalt des Zusammenstosses genannt habe; v' V' T' Ω'

sind daher blos Functionen der erstgenannten Variablen. Wir wollen diese Variablen constant lassen, so dass die gesammte Gestalt des Zusammenstosses unverändert bleibt. Blos seine Lage im Raume, also die Variablen A, B und K sollen sich ändern und das Product der entsprechenden Veränderungen der Variablen $A'B'K'$ nämlich

$$dA'dB'dK' = dAdBdK. \Sigma \pm \frac{dA'}{dA}\cdot\frac{dB'}{dB}\cdot\frac{dK'}{dK}$$

soll gesucht werden. Es ist geometrisch evident, dass $dAdBdK = dA'dB'dK'$ sein muss; denn die einen und andern Differentiale kann man dadurch entstanden denken, dass bei fixer Lage und Grösse von v, v', V, V' die Abscissenaxe das ganze Innere eines Kegels von unendlich kleiner Öffnung beschreibt und das Coordinatensystem um die Abscissenaxe um einen sehr kleinen Winkel gedreht wird. Analytisch folgt dies in nachstehender Weise. Man sieht aus Figur 2, dass $B' = B + \sphericalangle vXv'$ ist. $\sphericalangle vXv'$ ist blos Function von A, K und den jetzt constanten Winkeln; führt man daher zunächst A, K, B' statt der Variablen A, K, B ein, so ist $dB' = dB$, daher

$$\sum \pm \frac{\partial A'}{\partial A}\cdot\frac{\partial B'}{\partial B}\cdot\frac{\partial K'}{\partial K} = \sum \pm \frac{\partial A'}{\partial A}\cdot\frac{\partial K'}{\partial K}.$$

In der letzteren Functionaldeterminante ist ausser den schon in der vorigen constanten Winkeln noch B' als constant zu betrachten. Es ist ferner:

$$a' = al + \alpha\lambda \cos h$$
$$\sin j : \sin h = \alpha : \alpha'$$

woraus folgt:

$$\operatorname{tg} j = \frac{\alpha \sin h}{\sqrt{1 - a'^2 - \alpha^2 \sin h}} = \frac{\alpha \sin h}{a\lambda - \alpha l \cos h}$$

Man sieht weiter aus der Figur, dass

$$180^\circ - K = h - \sphericalangle v'vV$$

ist, wobei der letztere Winkel blos von der Gestalt des Zusammenstosses abhängt, daher gegenwärtig als constant zu betrachten ist. Ebenso ist

$$j + 180 = K' + \sphericalangle V'v'v$$

Letzterer ∢ ist wieder constant, daraus folgt, da es hier auf die Zeichen nicht ankommt:

$$\sum \pm \frac{\partial A'}{\partial A} \cdot \frac{\partial K'}{\partial K} = \sum \pm \frac{\partial A'}{\partial A} \cdot \frac{\partial j}{\partial h}$$

Da in den Gleichungen für a' und tg j auch der Winkel L, der ja ebenfalls nur von der Gestalt des Zusammenstosses abhängt, die Rolle einer Constanten spielt, so kann die Determinante ohne Schwierigkeit berechnet werden und man findet für dieselbe den Werth: $\frac{\alpha'}{\alpha}$. Dies Resultat hätte man auch ohne alle Rechnung erhalten können, wenn man sich die Punkte v, v', V und V' als fix denkt, da A und h sphärische Polarcoordinaten des Punktes X der Kugeloberfläche sind, ebenso A', j; das Flächenelement $\alpha dA dh$ ausgedrückt durch die ersteren Polarcoordinaten muss gleich dem Flächenelemente $\alpha' dA' dj$ ausgedrückt durch die letzteren sein.

Es ist also:

$$\alpha' dA' dB' dK' = \alpha dA dB dK$$

Bei fixer Lage der Punkte v, v', V und V' könnten auch einmal A, K dann $A' K'$ als sphärische Polarcoordinaten des Punktes X betrachtet werden, was unmittelbar $\alpha dA dK = \alpha' dA' dK'$ liefern würde. Da ferner nach der Definition von Δ (Gleichung 13)

$$dv' dV' dT' dO' = \Delta dv dV dT dO$$

ist, so folgt aus den Gleichungen 28), 29), 30), 31)

$$\frac{d\xi' d\eta' d\zeta' d\xi_1' d\eta_1' d\zeta_1' dO'}{d\xi d\eta d\zeta d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1 dO} = \frac{v'^2 V'^2 \tau' \Delta}{v^2 V^2 \tau}$$

Die Gleichung 15) ist daher erwiesen, wenn die Gleichung:

$$d\xi' d\eta' d\zeta' d\xi_1' d\eta_1' d\zeta_1' dO' = d\xi d\eta d\zeta d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1 dO \qquad 32)$$

bewiesen ist und umgekehrt.

Hier ist O der Winkel der Ebenen $R\Omega R'$ und $R\Omega v$ der Figur 1). Führen wir auf der rechten Seite der Gleichung 32) statt O den ∢ ψ ein, welchen die erstere Ebene mit der Ebene $R\Omega X$ (vergl. Fig. 3) einschliesst, so bleibt dabei $\xi, \eta, \zeta, \xi_1, \eta_1, \zeta_1$, daher auch der ∢ der Ebenen $R\Omega X$ und $R\Omega v$ constant und da dieser gleich der Differenz der ∢ O und ψ ist, so folgt $\psi d = dO$. Führt man ebenso

auf der linken Seite der Gleichung 32) ψ' statt O' ein, so folgt ebenso $dO' = d\psi'$ und die Gleichung 32) geht über in:

$$d\xi' d\eta' d\zeta' d\xi'_1 d\eta'_1 d\zeta'_1 d\psi' = d\xi d\eta d\zeta d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1 d\psi$$

was genau die Form ist, welche Herr Stankewitsch der Gleichung gibt. Wir wollen jedoch noch beiderseits mit σdS multiplicieren, wodurch wir zugleich andeuten, dass S als die achte independente Variable gewählt werden muss. Hiedurch erhält die zu beweisende Gleichung die Form:

$$d\xi' d\eta' d\zeta' d\xi'_1 d\eta'_1 d\zeta'_1 d\psi' \sigma dS = d\xi d\eta d\zeta d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1 d\psi \sigma dS$$

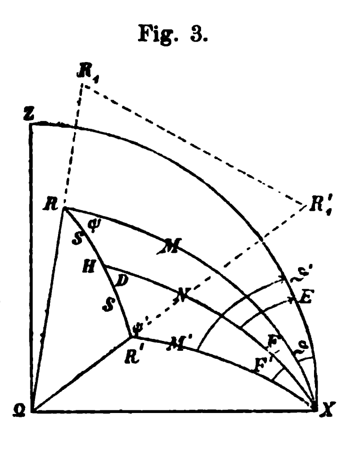


Fig. 3.

Wir tragen nun wieder alle Linien vom Centrum Ω einer Kugel vom Radius Eins aus auf und bezeichnen in Figur 3) die Durchschnittspunkte der beiden relativen Geschwindigkeiten vor und nach dem Stosse mit der Oberfläche der Kugel mit R und R'; die Endpunkte dieser beiden relativen Geschwindigkeiten mit R_1 und R'_1. H sei der Halbirungspunkt des grössten Kreisbogens RR', X der Durchschnittspunkt der Abscissenaxe mit der Kugeloberfläche. Wir führen nun bei constanten $\xi, \eta, \zeta, \xi_1, \eta_1, \zeta_1$ statt der $\sphericalangle S = RH$ und $\psi = XRR'$ die $\sphericalangle N = XH$ und $E = ZXH$ ein. Da wieder bei fixer Lage der Punkte X, Z und R sowohl S und ψ als auch N und E sphärische Polarcoordinaten des Punktes H der Kugel sind, so ist

$$\nu dN dE = \sigma dS d\psi$$

Die linke Seite der Gleichung 33) geht daher zunächst über in:

$$d\xi d\eta d\zeta d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1 \nu dN dE \qquad 34)$$

Nun bezeichnen wir die Projectionen der relativen Geschwindigkeit ΩR_1 vor dem Stoss auf die Coordinatenaxen mit x, y, z, ebenso die Projectionen der relativen Geschwindigkeit $\Omega R'_1$ nach

dem Stosse auf die Coordinatenaxen mit x', y', z' und führen bei constantem ξ, η, ζ statt ξ_1, η_1, ζ_1 die Variablen

$$x = \xi_1 - \xi;\ y = \eta_1 - \eta;\ z = \zeta_1 - \zeta$$

ein. Dadurch verwandelt sich der Ausdruck 34) in:

$$d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dx\, dy\, dz\, \nu\, dN\, dE \tag{35}$$

Hierauf lassen wir x, y, z, N, E constant, und führen statt ξ, η, ζ die Variablen ξ', η', ζ' ein. Seien $x_1\, y_1\, z_1$ die Projectionen der Verbindungslinie $R_1 R_1'$ der von Ω aus aufgetragenen relativen Geschwindigkeiten auf die Coordinatenaxen, so ist:

$$\xi' = \xi - \frac{Mx_1}{m+M};\ \eta' = \eta - \frac{My_1}{m+M};\ \zeta' = \zeta - \frac{Mz_1}{m+M}$$

Da jetzt sämmtliche in Figur 3) gezeichneten Linien in Grösse und Lage vollkommen unverändert bleiben, so sind auch x_1, y_1 und z_1 constant und es ist:

$$d\xi'\, d\eta'\, d\zeta' = d\xi\, d\eta\, d\zeta$$

Der Ausdruck 35) geht daher über in:

$$d\xi'\, d\eta'\, d\zeta'\, dx\, dy\, dz\, \nu\, dN\, dE \tag{36}$$

Der nächste Schritt besteht darin, dass wir bei constanten $\xi', \eta', \zeta', N, E$ die Variablen x', y', z' statt x, y, z, also die Coordinaten des Punktes R_1' statt der Coordinaten des Punktes R_1 einführen. Aus der Figur 3 ist unmittelbar ersichtlich, dass das Volumelement, welches der Punkt R_1 bei Veränderung seiner Coordinaten durchläuft, dabei genau gleich gross demjenigen ist, welches der Punkt R_1' beschreibt, denn die Lage des Punktes H bleibt unverändert. Es folgt also

$$dx\, dy\, dz = dx'\, dy'\, dz' \tag{37}$$

und der Ausdruck 36) geht über in:

$$d\xi'\, d\eta'\, d\zeta'\, dx'\, dy'\, dz' . \nu . dN . dE \tag{38}$$

Nun werde wieder rückwärts

$$\xi_1' = \xi' + x';\ \eta_1' = \eta' + y';\ \zeta_1' = \zeta' + z'$$

statt $x'y'z'$ eingeführt, wodurch sich der Ausdruck 38) verwandelt in:

$$d\xi' d\eta' d\zeta' d\xi_1' d\eta_1' d\zeta_1' \nu dN dE \qquad 39)$$

Endlich führen wir statt der sphärischen Polarcoordinaten N, E des Punktes H, dessen sphärische Polarcoordination S, ψ' ein, wodurch sich ergibt

$$\nu dN . dE = \sigma dS . d\psi'$$

der Ausdruck 30) verwandelt sich daher schliesslich in

$$d\xi' d\eta' d\zeta' d\xi_1' d\eta_1' d\zeta_1' \sigma dS . d\psi'$$

womit die zu beweisende Gleichung 33) bewiesen ist.

Wollte man die Gleichung 37) lieber analytisch beweisen, so würde die Figur 3 liefern:

$$x = rm, \quad y = r\mu \sin\vartheta, \quad z = r\mu \cos\vartheta$$

wobei $\Omega R_1 = \Omega R_1' = r$ ist.

$$\delta : \varphi = \mu : \sigma, \quad \delta : \varphi' = \mu' : \sigma, \quad \mu'\varphi' = \mu\varphi$$

$$s = mn + \mu\nu f, \quad \sigma^2 d^2 = \sigma^2 - \mu^2\varphi^2 =$$

$$= 1 - (mn + \mu\nu f)^2 - \mu^2\varphi^2 = (m\nu - \mu n f)^2$$

$$m' = ns + \nu\sigma d = mn_2 + \mu\nu_2 f$$

wobei $n_2 = \cos 2N$, $\nu_2 = \sin 2N$ ist. Aus

$$s = m'n + \mu'\nu f' = mn + \mu\nu f$$

folgt:

$$\mu' f' = m\nu_2 - \mu f n_2$$

Setzt man in dieser und der Gleichung $\mu'\varphi' = \mu\varphi$:

$$f' = e\cos\vartheta' + \varepsilon \sin\vartheta', \quad \varphi' = e \sin\vartheta' - \varepsilon \cos\vartheta'$$

so folgt:

$$\mu' \cos\vartheta' = me\nu_2 - \mu e f n_2 - \mu\varepsilon\varphi$$

$$\mu' \sin\vartheta' = m\varepsilon\nu_2 - \mu\varepsilon f n_2 + \mu e\varphi.$$

Multiplicirt man mit r und berücksichtigt, dass:

$$rm' = x', \quad r\mu' \sin\vartheta' = y', \quad r\mu' \cos\vartheta' = z'$$

$$f = e\cos\vartheta + \varepsilon \sin\vartheta, \quad \varphi = \varepsilon\cos\vartheta - e \sin\vartheta$$

$$r\mu f = \varepsilon y + ez, \quad r\mu\varphi = - ey + \varepsilon z$$

so wird:

$$x' = n_2 x + \nu_2 \varepsilon y + \nu_2 e z$$
$$y' = \nu_2 \varepsilon x - (e^2 + \varepsilon^2 n_2) y + 2\nu^2 e \varepsilon z$$
$$z' = \nu_2 e x + 2\nu^2 e \varepsilon y - (\varepsilon^2 + e^2 n_2) z$$

und man kann sich nun direct überzeugen, dass

$$\sum \pm \frac{\partial x'}{\partial x} \cdot \frac{\partial y'}{\partial y} \cdot \frac{\partial z'}{\partial z} = 1$$

ist.

Obwohl ich bereits eine grosse Mannigfaltigkeit von Relationen aus Figur 1 abgeleitet habe, so liessen sich aus derselben vielleicht noch verschiedene Gleichungen gewinnen, welche unter Umständen von Nutzen sein könnten, z. B. wenn man Grösse und Lage der Geraden v, V, v', V' symmetrisch durch Grösse und Lage der Geraden ΩP und der Verbindungslinie des Punktes P mit dem Halbirungspunkte der Geraden VV' ausdrücken würde. Derartige symmetrische Relationen dürften sich besonders empfehlen, wenn man Gleichungen gewinnen will, in denen die Grössen vor und nach dem Zusammenstosse dieselbe Rolle spielen, wie die früher benutzte Gleichung

$$\sqrt{xX} \cdot \chi(x, X, x') = \sqrt{x'(x + X - x')} \cdot \chi(x', x + X - x', x).$$

Zur Theorie des von Hall[1] entdeckten elektromagnetischen Phänomens.

Von dem w. M. **Ludwig Boltzmann** in Graz.

Die allgemeinen Gleichungen der Elektricitätsbewegung, welche dieses Phänomen implicit enthalten, wurden schon von Maxwell[2] aufgestellt; ihre specielle Anwendung auf dieses Phänomen erfolgte durch Rowland[3], Lorentz[4] und Andere.

Es ströme die Elektricität in einer ebenen (begrenzten oder unbegrenzten) in allen Punkten gleich beschaffenen Platte; dieselbe sei vor der Wirkung des Magnetismus isotrop und werde in ein homogenes magnetisches Feld gebracht, so dass die Kraftlinien die Platte senkrecht schneiden. Dann lauten die allgemeinen Gleichungen

$$u+hv = -\varkappa\frac{dp}{dx}, \qquad v-hu = -\varkappa\frac{dp}{dy} \qquad 1)$$

u, v, p, $\varkappa$ sind respective die durch die Flächeneinheit gehenden Stromcomponenten in den Richtungen der beiden Coordinatenaxen, das Potentiale der gewöhnlichen elektromotorischen Kräfte und die specifische Leitungsfähigkeit der Platte; h ist eine Constante, welche in vielen Fällen der Stärke des Magnetfeldes wenigstens angenähert proportional ist. Wir wollen sie öfters gleich tang γ setzen, wobei γ eine andere Constante ist.

Es lassen diese Gleichungen, wie ebenfalls schon mehrfach hervorgehoben wurde, eine zweifache Interpretation zu. Denkt man sich die mit h behafteten Glieder auf die rechte Seite des

---

[1] Americ. journal of science XIX, p. 200; XX, p. 161; Phil. mag. (5) IX, p. 225; Americ. journal X, p. 301.

[2] Electricity and Magnetism. I, p. 349.

[3] Americ. journal of math. III, p. 89.

[4] Archives néerl. XIX, p. 123, Harlem 1884.

zeichens gebracht, so erscheinen sie als Zusatzglieder
notorischen Kraft. Sie sagen dann aus, dass im mag-
'elde durch jeden galvanischen Strom eine diesem
e und sowohl auf der Stromesrichtung, als auch auf
...ien senkrechte elektromotorische Kraft geweckt wird.
Da diese genau dieselben Gesetze befolgt, wie die durch das Biot-Savart'sche Gesetz bestimmte ponderomotorische Kraft (mit der einzigen Ausnahme, dass die Proportionalität mit der Intensität des Magnetfeldes dort nicht in allen Fällen gilt), so liegt die Annahme nahe, dass diese ponderomotorische Kraft nicht blos auf die Masse des Leiters, sondern auf die elektrischen Fluida selbst wirke. Setzt man mit W. Weber voraus, dass in einem galvanischen Strome stets durch jeden Querschnitt in gleichen Zeiten gleich viel positive Elektricität nach der einen und negative nach der andern Richtung geht, so könnte 1. die Geschwindigkeit der positiven und negativen Elektricität dieselbe sein: Dann würden freilich beide Elektricitäten mit gleicher Kraft in derselben Richtung gezogen, was keinen elektrischen Strom veranlassen könnte. Es wäre aber auch 2. möglich, dass in einer Substanz die beiden Arten der Elektricität mit ungleicher Geschwindigkeit begabt wären, z. B. wenn von der einen Elektricität ein Theil unbeweglich wäre und nur ein Theil, dafür aber mit grösserer Geschwindigkeit, durch die elektromotorischen Kräfte bewegt würde, während von der andern Elektricität zwar das gesammte im Körper enthaltene Quantum in Strömung begriffen, dafür aber schwerer beweglich wäre und daher durch die gleiche elektromotorische Kraft nur eine geringere Geschwindigkeit erhielte. Sei die gesammte, in einem Leiter von der Länge λ und Breite β in Bewegung begriffene positive Elektricitätsmenge e, die bewegte negative Elektricitätsmenge ε, die Geschwindigkeit der ersteren $a+2b$, die der letzteren a. Dann ist, weil durch jeden Querschnitt gleichviel positive und negative Elektricität fliessen muss, $e(a+2b)=\varepsilon a$. Jede dieser Grössen ist die halbe elektrostatisch gemessene Stromintensität $J:2$. Der Strom fliesse parallel der Länge λ. Die ponderomotorische Kraft, welche ein Magnetfeld von der Intensität M bei der Versuchsanordnung Hall's auf die Platte ausübt, ist $JM:v$. Unter Annahme des Weber'schen

Gesetzes muss hievon die Hälfte $Me(a+2b):v$ auf die positive, die andere Hälfte $Mea:v$ auf die negative in der Platte strömende Elektricität wirken. Denn sobald die Geschwindigkeiten constant sind, sind die elektrodynamischen Kräfte nach Weber dem Producte der Elektricitätsmenge und Geschwindigkeit proportional. v ist gleich 3.10^{10} Ctm.:sec. Obige auf die im Leiter beweglichen Elektricitäten wirkende Kräfte sind aber dem Zusammenwirken zweier Kräfte äquivalent: einer Kraft, welche im Innern des Leiters auf die positive und negative Elektricitätsmenge eins in gleicher Richtung mit der Intensität $M(a+b):v$ und einer andern, welche auf die positive und negative Elektricitätsmenge eins in entgegengesetzter Richtung mit der Intensität $Mb:v$ wirkt. Man muss annehmen, dass die erstere Kraft keine bisher beobachtbare Wirkung erzielt, die letztere aber die elektromotorische Kraft des Hall-Stroms ist. Sie entspricht einer elektrischen Potentialdifferenz $e_{st} = Mb\beta:v$ an zwei vis-a-vis liegenden Punkten des Plattenrandes. Es ist also $b = M\beta:e_m$. Die Indices *st* und *m* zeigen elektrostatisches und magnetisches Mass an. An die Stelle der Grösse c meiner ersten Notiz [1] über diesen Gegenstand tritt also b. Das Hall'sche Rotationsvermögen ist nach dieser Anschauung der halbe Geschwindigkeitsüberschuss der einen gegenüber der anderen Elektricität, wenn durch die Einheit des Querschnittes der Strom eins, magnetisch gemessen, fliesst. In Substanzen mit positivem Drehungsvermögen, wie Eisen, Antimon etc. besitzt die positive, in den übrigen, wie Gold, Wismuth etc., die negative Elektricität die grössere Geschwindigkeit. [2]

Vom Standpunkte der unitarischen Theorie, wie sie namentlich Edlund [3] ausgebildet hat, muss die Sache folgendermassen aufgefasst werden. Erfahrungsmässig wird durch die elektromotorischen Kräfte, welche den elektrischen Strom treiben, blos die im Drahte enthaltene Elektricität, nicht die ponderable Masse des Drahtes bewegt. Um dies zu erklären, nimmt Edlund an, dass der im Leiter bewegliche Äther rings von unbeweglichem umgeben ist. Die elektromotorische Kraft wirkt eben so gut auf den beweglichen wie auf den umgebenden ruhenden Äther, wess-

[1] Anz. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien, 1880, Nr. II.

[2] Vergl. auch die citirte Abhandlung von Lorentz.

[3] Verhandl. der schwed. Akad. d. Wissensch., Bd. XII, 1873.

halb letzterer nach dem archimedischen Principe einen Auftrieb auf den Leiter ausübt, welcher die ponderomotorische Wirkung wieder vollständig neutralisirt, gerade so wie jede ponderomotorische Kraft auf einen Körper neutralisirt wird, sobald jedes Volumelement des Körpers die dem unelektrischen Zustande entsprechende Äthermenge enthält. Dagegen wirken auf diesen umgebenden, ruhenden Äther die elektrodynamischen Kräfte nicht, diese werden daher auch durch keinen Auftrieb neutralisirt. Hiedurch entfällt der eine Einwand Hall's. [1]

Ein schwer wiegendes Bedenken bleibt aber selbstverständlich der Umstand, dass sich das Hall'sche Phänomen nicht in allen Substanzen in demselben Sinne zeigt, und ich betrachte die stoffliche Theorie der Elektricität blos als ein Bild zur Erleichterung der Vorstellung, dessen möglichst consequente Durchbildung mindestens so lange nützlich ist, als keine andere eben so klare Theorie der Elektricität existirt. Um die Foucault'schen Ströme zu erklären, muss man annehmen, dass bei Bewegung eines Körpers wenigstens ein Theil der in ihm enthaltenen Elektricität mitbewegt wird. Soll daher vom Standpunkte der unitarischen Theorie die Bewegung eines unelektrischen Körpers keinen elektrischen Strom darstellen, so müsste man etwa annehmen, dass durch die elektromotorische Kraft bloss die in den Leitermolekülen enthaltene Elektricität bewegt wird und durch schmale Brücken von Molekül zu Molekül übergeht. Bei Massenbewegung des Leiters bewegt sich diese Elektricität mit. Von der das Molekül umgebenden Elektricität dagegen füllt immer die an der vorangehenden Molekülhälfte verdrängte den hinter dem Moleküle leer werdenden Raum aus, wodurch ein an Intensität gleicher Gegenstrom entsteht; dadurch wäre auch den Einwürfen Föppls [2] begegnet.

Eine ganz andere Interpretation erhalten die mit h behafteten Glieder der obigen Gleichungen, wenn man sie auf die linke Seite des Gleichheitszeichens mit den anderen Gliedern daselbst vereint betrachtet; sie erscheinen dann als eine Modification des galvanischen Leitungswiderstandes, wie ja jede der Stromintensität proportionale elektromotorische Kraft ebenso gut

[1] Silliman, Journal 20, p. 52. 1880. Phil. Mag. (5) 10, p. 136.
[2] Wiedemann, Ann. 27, p. 410, 1886.

auch als Widerstand aufgefasst werden kann. Man muss dann annehmen, dass die Platte unter der Einwirkung des Magnetfeldes zwar in allen Punkten gleich beschaffen bleibt und sich auch nach allen Richtungen gleich verhält (d. h. sich nicht ändert, wenn man einen kreisförmigen Theil derselben um einen beliebigen Winkel gedreht wieder in die Platte einfügt), dass aber ihre kleinsten Theile eine eigenthümlich gedrehte Structur annehmen (wie Schraubenlinien, deren Axen die magnetischen Kraftlinien sind). In Folge dieser Structur sind die Bahnen des elektrischen Stromes bei ungehinderter Ausbreitung keine Geraden, sondern Spiralen.

Freilich ist es schwer, sich von einer derartigen Widerstandsänderung ein anschauliches, mechanisches Bild zu machen. Es findet diese Ansicht in der Erfahrung dadurch eine Unterstützung, dass beim Wismuth durch magnetische Kräfte auch Erscheinungen auftreten, welche durch eine Vermehrung des gewöhnlichen galvanischen Widerstandes vollkommen erklärt werden können; es wird in dieser Beziehung von besonderem Interesse sein, zu untersuchen, ob dies auch bei allen anderen Körpern der Fall ist, bei denen die scheinbaren, von der Gestalt abhängigen Widerstandsänderungen, welche durch die mit h behafteten Glieder bedingt werden, keinen so kleinen Werth haben, dass ihre Beobachtbarkeit völlig ausgeschlossen ist.

Sowohl im Interesse der allgemeinen Consequenzen, welche ich aus diesen Gleichungen zog,[1] als auch behufs genauerer experimenteller Untersuchung des Hall'schen Phänomens schien es mir wünschenswerth, die obigen allgemeinen Gleichungen in den einfachsten und wichtigsten speciellen Fällen aufzulösen.

Es hat schon Lorentz (a. a. O.) den Weg angedeutet, wie diese Gleichungen zu integriren sind; doch hat er die Rechnung nicht so weit durchgeführt, dass die Anwendung auf specielle Fälle unmittelbar geschehen kann. Auch hat er immer die Grösse h als sehr klein gegen 1 vorausgesetzt, was bei Gold, der ersten von Hall untersuchten Substanz, und bei vielen anderen ganz sicher erlaubt ist, nicht aber bei einigen erst später bekannt gewordenen. So kann nach den Versuchen Ettingshausen's für Wismuth h bis fast zum Werth $^1/_7$ ansteigen.

[1] Anzeiger der Wien. Akad. vom 8. April und 20. Mai 1886.

Ohne jede Vernachlässigung ergeben sich zunächst aus den Gleichungen 1) die folgenden:

$$\left.\begin{aligned} u\cos\gamma + v\sin\gamma &= -\frac{\varkappa}{\sqrt{1+h^2}}\cdot\frac{dp}{dx}, \\ -u\sin\gamma + v\cos\gamma &= -\frac{\varkappa}{\sqrt{1+h^2}}\frac{dp}{dy}. \end{aligned}\right\} \quad 2)$$

$$u = -\frac{\varkappa}{1+h^2}\left(\frac{dp}{dx} - h\frac{dp}{dy}\right), \quad v = -\frac{\varkappa}{1+h^2}\left(h\frac{dp}{dx} + \frac{dp}{dy}\right). \quad 3)$$

$$\left.\begin{aligned} u &= -\frac{\varkappa}{\sqrt{1+h^2}}\left(\frac{dp}{dx}\cos\gamma - \frac{dp}{dy}\sin\gamma\right), \\ v &= -\frac{\varkappa}{\sqrt{1+h^2}}\left(\frac{dp}{dx}\sin\gamma + \frac{dp}{dy}\cos\gamma\right). \end{aligned}\right\} \quad 4)$$

Die Continuitätsgleichung $\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} = 0$ liefert hiezu noch

$$\frac{d^2p}{dx^2} + \frac{d^2p}{dy^2} = 0. \quad 5)$$

Man hat zu unterscheiden zwischen der Richtung, in welcher die Elektricität durch die auch sonst wirksamen Kräfte, von denen ich hier nur die elektromotorische Kraft mit dem Potential p in Betracht ziehe, getrieben wird und derjenigen Richtung, in welcher die Elektricität wirklich fliesst.

Nennt man die Curven, welche auf der ersteren Richtung überall senkrecht stehen, die Äquipotentiallinien, so steht die letztere Richtung nicht mehr senkrecht auf den Äquipotentiallinien. Es erscheint vielmehr die Strömungsrichtung gegen die Normale der Äquipotentiallinien, also gegen die Richtung der elektromotorischen Kraft[1] um den Winkel γ in demjenigen Sinne

---

[1] Es ist unter elektromotorischer Kraft jene aller elektrostatischen Ladungen verstanden, sowohl derjenigen, welche durch die elektromotorischen Kräfte, die den Primärstrom erzeugen, hervorgerufen werden, als auch derjenigen, welche durch die Wirkung des Magnetismus an den freien Rändern der Platte entstehen können. Sind thermoelektrische Kräfte im Inneren der Platte vorhanden, oder ist diese äusseren, inducirenden elektrischen Kräften ausgesetzt, so müssten auch diese zur obigen elektromoto-

verdreht, in dem man von der positiven X-Axe zur positiven Y-Axe gelangt und der — wie wir sehen werden — für Eisen der Richtung der Ampère'schen Ströme entgegen ist.

Die Function p muss also auf der ganzen Platte derselben Differentialgleichung 5) genügen, wie ohne Wirkung des Magnetismus. Auch an den Elektroden bleibt die Bedingung dieselbe. Geht die Platte nach allen Richtungen ins Unendliche oder sind alle Ränder der Platte an sehr viel besser leitende Metallstreifen angelöthet, welche als Elektroden dienen können oder nicht, so bleibt auch dort die Bedingung dieselbe.

Denkt man sich daher das Potential an den Elektroden als gegeben, so wird es in diesem Falle durch Einwirkung des Magnetismus in keinem Punkte der Platte verändert. Verbindet man zwei beliebige Punkte der Platte mit den Quadrantenpaaren eines Elektrometers oder mit einem Galvanometer von grossem Widerstande (Potentialgalvanometer), so wird bei gegebenem Potentiale der Elektroden der Ausschlag durch den Magnetismus nicht verändert. Waren die beiden Punkte ursprünglich äquipotential, so bleiben sie es auch nach der Einwirkung des Magnetismus. Anders ist es natürlich, wenn nicht das Potential der beiden Elektroden, sondern die Stromintensität als unveränderliche Grösse vorausgesetzt wird; dann würde die Potentialdifferenz der Elektroden durch den Magnetismus vergrössert werden.

Die Erfahrung lehrt, dass wenigstens für Wismuth durch Einwirkung des Magnetismus auch $\varkappa$ verkleinert wird. Ich will hier immer den Fall, wo die obigen Gleichungen gelten, mit dem Falle vergleichen, „wo $h = 0$ ist", während natürlich alles Übrige unverändert bleibt. Der letztere Fall würde also eintreten, wenn der Magnetismus nicht wirken würde, aber $\varkappa$ den-

---

rischen Kraft hinzugerechnet werden; im Folgenden werden jedoch derartige thermoelektrische und Inductionskräfte ausgeschlossen.

Betrachtet man als Ursache des Hall'schen Phänomens eine durch den Magnetismus auf die strömende Elektricität wirkende Kraft, so ist diese jedoch nicht unter dem, was im Texte „elektromotorische Kraft" genannt wurde, inbegriffen, daher auch nicht unter die elektromotorischen Kräfte, deren Potential oben mit p bezeichnet wurde; dies versteht sich von selbst, wenn man das Phänomen als Widerstandsänderung auffasst.

selben Werth hätte, wie unter Einfluss des Magnetismus (z. B. durch Änderung der Temperatur oder der Plattendicke).

Bezeichnen wir im ersten Falle die totale Stromintensität durch die Flächeneinheit im Punkte x, y mit J, den Winkel, welchen die durch den Punkt x, y gehende Strömungslinie in diesem Falle mit der positiven X-Axe einschliesst, mit α, die Werthe der entsprechenden Grössen für den Fall, wo $h = 0$ ist, mit J_1 und α_1, so ist

$$u_1 = -\varkappa \frac{dp}{dx} = J_1 \cos \alpha_1, \quad v_1 = -\varkappa \frac{dp}{dy} = J_1 \sin \alpha_1$$

$$u = \frac{J_1}{\sqrt{1+h^2}} \cos(\alpha_1 + \gamma), \quad v = \frac{J_1}{\sqrt{1+h^2}} \cdot \sin(\alpha_1 + \gamma). \qquad 6)$$

Es ist also $J = J_1 : \sqrt{1+h^2}$, $\alpha = \alpha_1 + \gamma$.

Durch das Hinzukommen der mit h behafteten Glieder wurde also die totale Stromintensität in allen Punkten der Platte gleichmässig im Verhältnisse von $1 : \sqrt{1+h^2}$ vermindert, die Stromcurven dagegen ebenfalls gleichmässig an allen Stellen um den Winkel γ gedreht, und zwar in demselben Sinne, in welchem man von der positiven X-Axe zur positiven Y-Axe gelangt; also bei positivem h und gewöhnlicher Lage des Coordinatensystems (X-Axe nach rechts, Y-Axe nach oben) dem Uhrzeiger entgegen. Wir werden sehen, dass h bei dieser Lage der Coordinatenaxen für Eisen positiv ist, wenn der Nordpol dem Beschauer zugewendet ist, die Ampère'schen Ströme also von der positiven Y-Axe gegen die positive X-Axe wie der Uhrzeiger fliessen.

Die Stromlinien erscheinen also im Eisen und allen von Hall als positiv bezeichneten Metallen dem Sinne der Ampère'schen Ströme entgegengesetzt gedreht.

Wir wollen uns die Elektricität in auf der Platte befindlichen geschlossenen Curven (den Elektroden) einströmend denken, die von so gut leitender Substanz gebildet oder ausgefüllt sind, dass sie äquipotential sein müssen. $Q = \int d\sigma . N . \delta$, über den Umfang einer Elektrode erstreckt, ist die Elektricitätsmenge, welche in der Zeiteinheit durch die betreffende Elektrode ein- oder ausströmt: Dabei ist δ die Dicke der Platte und N die auf die Flächeneinheit bezogene Stromcomponente normal zur Elek-

trode, also $d\sigma . N . \delta$ die Elektricitätsmenge, die in der Zeiteinheit durch das Element $d\sigma$ der Elektrode tritt. Durch die h enthaltenden Glieder wurde die Stromintensität J per Flächeneinheit im Verhältnisse von $1:\sqrt{1+h^2}$ nach Gleichung 6) vermindert. Für $h=0$ waren die Stromlinien senkrecht zur Elektrode; nun schliessen sie den Winkel $90^0-\gamma$ mit derselben ein, daher entfällt jetzt in die Richtung der Normale nur die Componente

$$J\cos\gamma = \frac{J}{\sqrt{1+h^2}};$$

demnach ist N im Verhältnisse von $1:1+h^2$ verkleinert: in demselben Verhältnisse erscheint daher der Widerstand gegenüber dem Falle vergrössert, wo $h=0$ ist, wo also kein Magnetismus wirkt, aber $\varkappa$ denselben Werth besitzt. Die Potentialwerthe sind ja durchaus dieselben geblieben.

Als specielles Beispiel erwähne ich den Fall einer kreisförmigen Platte. Die eine Elektrode sei im Centrum, der ganze Rand, der eine Äquipotentialcurve bildet, sei die zweite Elektrode. Dann ist, wie im Falle, wo $h=0$ ist,

$$p = -A\log r + B. \qquad 7)$$

Aus den Gleichungen 3) folgt

$$u = \frac{\varkappa}{1+h^2} A \frac{x-hy}{r^2}, \quad v = \frac{\varkappa}{1+h^2} A \frac{y+hx}{r^2}, \quad \rho = \frac{\varkappa A}{(1+h^2)r}.$$

Die Strömungslinien sind logarithmische Spiralen mit der Gleichung

$$\vartheta = h\log r + \text{const.};$$

r und ϑ sind die Polarcoordinaten, ρ ist die Strömungscomponente in der Richtung von r. Ähnlich geformte Strömungslinien wurden in Geissler'schen und Hittorf'schen Röhren unter dem Einflusse von Magneten beobachtet und es erschiene mir das Auftreten des Hall'schen Phänomens in verdünnten Gasen sehr der Untersuchung werth.

Ist der Rand in unendlicher Entfernung, so ergibt sich aus obigem Integrale die Strömung durch eine unendliche Ebene. Für einen Einströmungs- und einen Ausströmungspunkt mit den

Polarcoordinaten r, ϑ, r', ϑ' ist die Gleichung der Strömungslinien

$$h \log \frac{r}{r'} = \vartheta - \vartheta' + \text{const.}$$

Folgende Bemerkung führt uns zu einer Modification des betrachteten Falles.

Sei X der reelle, Y der rein imaginäre Theil einer Function von $x+y\sqrt{-1}$; ist dann $p = X$ irgend eine Lösung der Aufgabe für den Fall, wo $h = 0$ ist, so wird $p = X - hY$ eine Lösung sein, welche dieselben Stromlinien liefert, wenn h von Null verschieden ist.

Man sieht dies unmittelbar, wenn man den letzteren Werth in die Gleichungen 3) substituirt und bedenkt, dass

$$\frac{dX}{dx} = \frac{dY}{dy}, \quad \frac{dX}{dy} = -\frac{dY}{dx} \text{ ist.}$$

Die Vertheilung der Spannung in einer kreisförmigen Platte, in welcher nach Hinzutreten der mit h behafteten Glieder die Radien noch Stromlinien sein sollen, ist daher durch die Gleichung

$$p = -A \log r + Ah \operatorname{arctg} \frac{y}{x} + B \qquad 8)$$

ausgedrückt. Die Mehrdeutigkeit des arctg zeigt sofort, dass dieses Integral nur gelten kann, wenn die Platte längs eines Radius aufgeschnitten ist.

Aus den Gleichungen 3) folgt unter Einsetzung des Werthes p aus 8)

$$\rho = \sqrt{u^2+v^2} = \frac{\varkappa A}{r};$$

die gesammte Stromintensität ist daher $2\pi r \rho \delta = 2\pi \varkappa A \delta$. Da die Stromintensität für den Fall $h = 0$ genau durch dieselbe Formel gegeben ist, so ist auch der Widerstand derselbe, als ob bei gleichem Werthe des $\varkappa$ der Magnetismus nicht wirksam wäre. Doch darf nicht vergessen werden, dass dies nicht strenge gilt, da sowohl die Gestalt der centralen Elektrode, als auch die des Randes eine Deformation erfahren.

Die durch das Aufschneiden der Platte bewirkte scheinbare Widerstandsverminderung erklärt sich, wenn man sich die Platte

längs unendlich vieler, je einen kleinen Winkel mit einander einschliessender Radien aufgeschnitten denkt. Jeder Sector verhält sich dann wie ein unendlich schmales Rechteck, dessen zwei kürzere Seiten als Elektroden dienen, und wir werden später sehen, dass der Widerstand eines solchen Rechteckes durch Hinzutreten der mit h behafteten Glieder nicht verändert wird. Ist dagegen die Platte unaufgeschnitten, so verhält sich jeder Sector wie das später zu betrachtende, mit unendlich vielen Hall-Leitungen von unendlich kleinem Widerstande besetzte Rechteck, dessen Widerstand durch das Hinzutreten der h enthaltenden Glieder scheinbar im Verhältnisse von $1:1+h^2$ vermehrt wird: denn in beiden Fällen wird die freie Elektricität der Ränder widerstandslos abgeleitet. Wie durch die Hall-Elektroden die freie Elektricität des einen Randes sich mit der des anderen vereinigt, so vereinigt sich bei der unaufgeschnittenen Platte die freie Elektricität immer mit der entgegengesetzt bezeichneten des nächsten Sectors.

Den Fall, dass die Platte einen freien Rand hat, welcher an die Bedingung geknüpft ist, dass durch denselben keine Elektricität hindurchgehen darf, kann man in folgender Weise behandeln.

Sobald $h=0$ ist, stehen die Äquipotentiallinien senkrecht auf dem Rande. Denken wir uns nun plötzlich die mit h behafteten Glieder hinzutretend, also plötzlich den Magnet wirkend, so werden im ersten Momente die Strömungslinien gedreht werden; der Rand hört also im ersten Moment auf, Strömungscurve zu sein, wodurch sich freie Elektricität an demselben anhäuft. Durch das Potential dieser freien Elektricität werden die Äquipotentiallinien augenblicklich in der entgegengesetzten Richtung gedreht, bis der Rand wieder Strömungslinie geworden ist. Daraus, dass die Strömungslinien immer um den Winkel γ gegen die Linien des stärksten Gefälles von p verdreht erscheinen, folgt, dass, wenn der Rand Strömungslinie sein soll, die Linien des stärksten Gefälles den Winkel γ mit der Strömungslinie, welche den Rand bildet, einschliessen müssen, und zwar so, dass die erstere Richtung in die letztere durch eine Drehung dem Sinne der Ampère'schen Ströme entgegen übergeführt wird. Die Äquipotentiallinien werden also in der unmittelbaren

Nähe des Randes gerade in der entgegengesetzten Richtung gedreht, wie die Stromlinien in der unendlichen Platte, was man übrigens auch ohne Schwierigkeit aus den Gleichungen ableiten kann.

Das einfachste Beispiel hiefür bietet eine rechteckige Platte. Die beiden der Y-Axe parallelen Seiten von der Länge β sollen als Elektroden dienen, die beiden darauf senkrechten Seiten von der Länge λ den freien Rand bilden.

Für $h = 0$ ist die Strömung offenbar durch die Gleichungen gegeben

$$p = -ax + b, \quad u = \varkappa a, \quad v = 0.$$

Ist β gross gegen λ, so verschwindet der freie Rand; es wird also dann, wie oben gezeigt, der Werth des p ungeändert

$$p = -ax + b \tag{9)}$$

sein; daher nach den Gleichungen 3)

$$u = \frac{a\varkappa}{1+h^2}, \quad v = \frac{ah\varkappa}{1+h^2}. \tag{10)}$$

Die Strömungsrichtung wird durch den Magnetismus um den Winkel γ gedreht, die Elektricitätsmenge dagegen, welche in der Zeiteinheit durch einen Querschnitt der Platte fliesst, erscheint im Verhältniss von $1+h^2 : 1$ verkleinert gegenüber dem Falle, wo $h = 0$ und die Potentiale dieselben sind.

Verschwindet dagegen β gegen λ, so verhält sich das ganze Innere der Platte so, wie sich nach dem eben Bewiesenen Stellen verhalten müssen, die in der Nähe des Randes liegen; es muss also

$$v = 0, \quad u = \varkappa a \tag{11)}$$

sein, und es wird nach den Gleichungen 1)

$$p = -ax + hay + \text{const.} \tag{12)}$$

Die Äquipotentiallinien erscheinen also durchaus nach der entgegengesetzten Richtung um den Winkel γ gedreht.

Die Intensität des den Streifen durchfliessenden Primärstromes ist $J = \varkappa a\beta\delta$; die Potentialdifferenz zweier vis-à-vis liegenden Randpunkte, also die elektromotorische Kraft des Hall-Stromes ist $e = \varkappa a\beta$. Den Quotienten $R = \frac{e\delta}{JM}$ nennt Hall

das Rotationsvermögen; es ist also $h = RM\varkappa$, wobei M die Intensität des Magnetfeldes ist. Ist a und h positiv, so fliesst der Primärstrom in der Richtung der positiven X-Axe, der Strom aber, welcher durch einen Nebenschluss zweier vis-à-vis liegenden Randpunkte entsteht, fliesst in der Platte in der positiven Y-Richtung. Dies gilt bei der gewählten Lage der Coordinatenaxen für einen Eisenstreifen, sobald der erregende Nordpol vor der Zeichnung liegt, die Ampère'schen Ströme also wie der Uhrzeiger von der positiven Y- gegen die positive X-Richtung hinfliessen. Will man ohne Änderung der Gestalt des Streifens bewirken, dass statt der Gleichungen 11) und 12) die Gleichungen 9) und 10) gelten, so muss man die freie Elektricität, die sich an beiden Rändern des Streifens ansammelt, beständig ableiten. Dies würde am besten dadurch geschehen können, dass man die beiden Ränder in leitende Verbindung brächte. Von einer cylindrischen Aufrollung des Streifens, so dass die Ränder sich direct berühren, wollen wir hiebei absehen, da dann der eine Pol ebenfalls ein Cylinder, der andere ein ihn umgebender Hohlcylinder sein müsste; auch kann man am Rande nicht einen gut leitenden Streifen anlöthen, da sonst der Primärstrom durch diesen und nicht durch die Platte gehen würde.

Ich denke mir daher an den längeren Seiten λ zahlreiche Hall-Elektroden angebracht, von denen je zwei vis-à-vis liegende leitend verbunden sein sollen. Den totalen Strom in allen diesen Leitungen nenne ich den Hall-Strom. Sind die Elektroden sehr zahlreich und nahe, so sieht man leicht, dass in einiger Entfernung von denselben im Innern der Platte die Stromlinien wieder gerade sein werden, die aber von der X-Richtung etwas gegen die Y-Richtung gedreht sein werden (eine Eisenplatte unter den früher angegebenen Bedingungen angenommen). Es sind daher u und v positive Constanten und die Gleichungen 1) liefern

$$p = -\frac{u+hv}{\varkappa}x - \frac{v-hu}{\varkappa}y + c.$$

Sei E die elektromotorische Kraft der Batterie, welche den Primärstrom treibt, $J = \beta\delta u$ dessen Totalintensität, $S = \frac{\lambda}{\varkappa\beta\delta}$ der Widerstand, welchen er in der Platte findet, Ω dessen übriger

Widerstand; ferner $i = \lambda\delta v$ die Totalintensität des Hall-Stromes, $s = \frac{\beta}{\varkappa\lambda\delta}$, dessen Widerstand in der Platte und ω dessen übriger Widerstand, so ist $E - \frac{u+hv}{\varkappa}\lambda$ die gesammte elektromotorische Kraft, welche den Primärstrom durch den Widerstand Ω treibt, daher

$$E - \frac{u+hv}{\varkappa}\lambda = \Omega J = \Omega\beta\delta u.$$

Weiters ist die Potentialdifferenz, welche den Hall-Strom durch den Widerstand ω treibt,

$$\frac{-v+hu}{\varkappa}\beta = \omega i = \omega\lambda\delta v,$$

woraus sich leicht findet

$$\varkappa E : \lambda = (1+\Phi)u + hv; \quad hu = (1+\varphi)v$$

$$\frac{\varkappa E}{\lambda} = \left(1+\Phi+\frac{h^2}{1+\varphi}\right) u = \left(h + \frac{(1+\Phi)(1+\varphi)}{h}\right)\cdot v,$$

wobei

$$\Phi = \frac{\Omega}{S}, \quad \varphi = \frac{\omega}{s}.$$

Der Widerstand erscheint also im Verhältnisse von

$$1 + \frac{h^2}{1+\varphi} : 1$$

vergrössert, da

$$E = \left(\Omega + S\left(1 + \frac{h^2}{1+\varphi}\right)\right) J \text{ ist.}$$

Um die Gleichungen 1) auf complicirtere Fälle anzuwenden, soll von folgender Betrachtung ausgegangen werden: Man bestimme zuerst die Strömung in der Platte für den Fall $h = 0$; p_0 sei ein solches Potentiale einer unendlichen Platte, bei welchem der Rand unserer Platte Strömungslinie ist und es handelt sich um solche Zusatzglieder zu p_0, dass, wenn h nicht verschwindet, der Rand wieder Strömungslinie wird. Zählt man die Elemente des Randes dem Uhrzeiger entgegen und bezeichnet eines derselben mit $d\sigma$,

so ist $-\varkappa \frac{dp_0}{d\sigma}$ die Dichtigkeit des Stromes, welcher dem Rande der Platte entlang an der betreffenden Stelle dem Uhrzeiger entgegen fliesst. Fassen wir wieder Eisen ins Auge und nehmen wieder an, dass die Ampère'schen Ströme im Sinne des Uhrzeigers fliessen, so würde diese Strömung, falls die Platte unendlich und p_0 ihr Potential wäre, durch Hinzutreten der mit h behafteten Glieder um den Winkel γ dem Uhrzeiger entgegen gedreht und im Verhältnisse von $\sqrt{1+h^2}:1$ vermindert. Es tritt daher jetzt durch das Element $d\sigma$ des ehemaligen Randes die Elektricitätsmenge $-\frac{\varkappa}{1+h^2}\cdot\frac{dp_0}{d\sigma}\,d\sigma\,h\delta$ in der Zeiteinheit ein; sei ferner $N_0\,d\sigma\,\delta$ die Elektricitätsmenge, welche in der Zeiteinheit durch das Flächenelement $d\sigma.\delta$ des Plattenrandes austreten würde, wenn das Potentiale p_0 wäre, aber der Magnetismus bereits wirken würde, also die mit h behafteten Glieder hinzutreten, so ist

$$N_0\,d\sigma\,\delta = \frac{}{1+h^2}\cdot\frac{dp_0}{d\sigma}\cdot d\sigma\,h\delta. \qquad 13)$$

N_0 ist hiebei die auf die Flächeneinheit bezogene Stromcomponente senkrecht zum Rande nach aussen. Damit durch den Rand keine Elektricität austrete, muss in jedem Element $d\sigma$ desselben ein Einströmungspunkt fingirt werden, durch welchen in der Zeiteinheit die Elektricitätsmenge $N_0\,d\sigma.\delta$ einströmt. Das Potentiale dieses Einströmungspunktes auf einen in sehr kleiner Entfernung ρ befindlichen Punkt sei $B\log\rho$; im Übrigen muss es den Werth haben, den für den Fall $h=0$ das Potentiale eines am Rande der Platte liegenden Einströmungspunktes hat, wobei ausgedehnte Elektroden als Äquipotentiallinien zu betrachten sind. Um die Constante B zu bestimmen, denken wir uns die Platte zuerst als unbegrenzt und auf ihr das Potential p_0 vorhanden. Die unbegrenzte Platte kann dann, ohne dass sich etwas ändert, längs dieser Contour aufgeschnitten werden und man sieht sofort, dass von jeder am Rande der Platte befindlichen Einströmungsstelle die Hälfte der Elektricität in die Platte, die andere Hälfte ins Unbegrenzte fliesst.

Wäre $h=0$, so würde $B\log\rho$ das Potentiale eines Einströmungspunktes am Rande sein, durch welchen in der Zeit-

einheit die Elektricitätsmenge $-\frac{\pi\rho\varkappa B\delta}{\rho}$ in die Platte fliessen würde; diese wird durch die mit h behafteten Glieder noch im Verhältnisse von $1+h^2:1$ vermindert, daher ist in unserem Falle $B \log \rho$ das Potentiale eines Einströmungspunktes, welcher die Elektricitätsmenge $-\frac{\pi\varkappa B\delta}{1+h^2}$ in die Platte hineinsendet: diese Menge muss aber $N_0 d\sigma.\delta$ sein, woraus nach Gleichung 13) folgt:

$$B \log \rho = -\frac{1+h^2}{\pi\varkappa} N_0 d\sigma \log\rho = -\frac{dp_0}{d\sigma} \cdot \frac{h}{\pi} d\sigma \log \rho. \qquad 14)$$

Will man nur die erste Annäherung, so kann man h^2 überall vernachlässigen.

Würde man die Einströmungspunkte blos unendlich nahe dem Rande annehmen, so müsste man (wie dies bei kreisförmigen Platten gang und gäbe ist) auf der andern Seite des Randes ihr Bild hinzufügen; das Bild würde nicht Elektricität in die Platte schicken, dagegen würden beide das Potential auf der Platte vermehren.

Denkt man sich alleRandelemente der Platte mit derartigen Einströmungspunkten versehen und superponirt deren Potentiale p_1 über p_0, so erhält man eine erste Annäherung, (d. h. bis auf Glieder von der Ordnung h). Dieselbe Bedeutung, welche N_0 dem Potentiale p_0 gegenüber hat, soll N_1 dem Potentiale p_0+p_1 gegenüber haben; das Potentiale der Einströmungspunkte, welche N_1 compensiren (daher eine Annäherung bis auf Glieder von der Ordnung h^2 geben), soll mit p_2 bezeichnet werden etc.: Das definitive Potential der Platte ist dann durch eine unendliche Reihe $p = p_0+p_1+p_2+\ldots.$ gegeben.

Sind die Elektroden nicht punktförmig, so würde durch Hinzufügung der Potentiale $p_1, p_2 \ldots$ zu p_0 die Bedingung, dass das Potentiale an den Elektroden constant ist, verletzt, wenn man nicht bei Bestimmung von p_1 bereits die Elektroden als Äquipotentiallinien betrachtet hätte.

Als Beispiel betrachten wir eine kreisförmige Platte mit dem Radius a, auf welcher beliebig viele punktförmige Elektro-

den sein können. Eine derselben habe die Distanz b vom Centrum; unter ihrem Bilde verstehen wir den Punkt, welcher auf der Verlängerung ihres Radius in der Distanz $\frac{a^2}{b}$ vom Centrum der Platte liegt. Dann ist für $h=0$ das durch diese Elektrode bestimmte Potentiale in einem Punkte der Platte, dessen Distanz von der Elektrode $= r$, und von deren Bilde $= r'$ ist,

$$p_0 = A(\log r + \log r').$$

Das gesammte Potentiale ist eine Summe von Gliedern von der Form Σp_0, wobei aber $\Sigma A = 0$ sein muss, damit alle Bedingungen der Aufgabe erfüllt werden. Es genügt vollkommen, ein einzelnes Glied dieser Summe zur weiteren Rechnung zu benützen. Wählen wir das Centrum der Platte als Coordinatenursprung und ziehen die Abscissenaxe durch die betreffende Elektrode, bezeichnen ferner mit μ eine später zu bestimmende Constante, so wollen wir zunächst setzen

$$p_0 = A(1+2\mu)\log r + A\log r'$$
$$= A(1+2\mu)\log\sqrt{(x-b)^2+y^2} + A\log\sqrt{\left(x-\frac{a^2}{b}\right)^2+y^2}.$$

Die oben mit N_0 bezeichnete Stromcomponente ist

$$N_0 = \frac{x}{a}u + \frac{y}{b}v = -\frac{\varkappa}{a(1+h^2)}\left[x\frac{dp_0}{dx} + y\frac{dp_0}{dy} + hy\frac{dp_0}{dx} - hx\frac{dp_0}{dy}\right]. \quad 15)$$

Bildet man $\frac{dp_0}{dx}$ und $\frac{dp_0}{dy}$ und setzt nachher $x^2+y^2=a^2$, so findet man

$$x\frac{dp_0}{dx} + y\frac{dp_0}{dy} = A + \frac{2\mu A(a^2-bx)}{a^2+b^2-2bx}$$

$$hy\frac{dp_0}{dx} - hx\frac{dp_0}{dy} = -\frac{2A(1+\mu)h\,by}{a^2+b^2-2bx}.$$

ΣA verschwindet über alle Elektroden erstreckt. Das zweite Glied rechts in der ersten Zeile soll zur Compensation der Glieder von der Ordnung h^2 dienen, und wird daher erst bei Berechnung von N_1 berücksichtigt werden.

Wir wollen also zunächst die Glieder von der Ordnung h, das heisst das Glied der zweiten Zeile compensiren. Dieses liefert

$$N_0 = \frac{2A(1+\mu)\varkappa hby}{a(1+h^2)(a^2+b^2-2bx)}.$$

Um dieses Glied zu compensiren, müssen wir zu p_0 ein zweites Potentiale p_1 hinzufügen, welches nach Gleichung 14) auf einen Punkt mit den Polarcoordinaten c, ε den Werth

$$-\int \frac{2A(1+\mu)\,hby\,d\sigma}{\pi a(a^2+b^2-2bx)} \log \sqrt{(x-c\cos\varepsilon)^2+(y-c\sin\varepsilon)^2}$$

hat; denn beim Potentiale $B\log\rho$ ist der Rand Strömungslinie, wenn ρ die Distanz von einem Randelemente $d\sigma$ bedeutet. Setzt man auch $x = a\cos\vartheta$, $y = a\sin\vartheta$, $d\sigma = ad\vartheta$, so wird

$$p_1 = -\frac{2A(1+\mu)h}{\pi}\int_0^{2\pi} \frac{ab\sin\vartheta\,d\vartheta}{a^2+b^2-2ab\cos\vartheta} \log\sqrt{a^2+c^2-2ac\cos(\vartheta-\varepsilon)} \qquad 16)$$

Bezeichnen wir das bestimmte Integral mit $-\pi q$, so ist

$$-\pi\frac{dq}{dc} = \int_0^{2\pi} \frac{ab\sin\vartheta\,(c-a\cos(\vartheta-\varepsilon))\,d\vartheta}{(a^2+b^2-2ab\cos\vartheta)(a^2+c^2-2ac\cos(\vartheta-\varepsilon))}.$$

Setzen wir den mit $d\vartheta$ multiplicirten Ausdruck gleich

$$\frac{M+N\sin\vartheta}{a^2+b^2-2ab\cos\vartheta} + \frac{P+Q\sin(\vartheta-\varepsilon)}{a^2+c^2-2ac\cos(\vartheta-\varepsilon)},$$

so wird

$$-\frac{dq}{dc} = \frac{2M}{a^2-b^2} + \frac{2N}{a^2-c^2}. \qquad 17)$$

Um die Coëfficienten M, N, P, Q zu bestimmen, bringe man auf gemeinsamen Nenner, löse $\sin(\vartheta-\varepsilon)$ und $\cos(\vartheta-\varepsilon)$, wo sie mit keiner Function von ϑ multiplicirt sind, auf und benütze die Gleichung

$$\cos\vartheta\sin(\vartheta-\varepsilon) = \sin\vartheta\cos(\vartheta-\varepsilon) - \sin\varepsilon.$$

Setzt man dann die von ϑ freien und die mit $\cos\vartheta$ multiplicirten Glieder des Zählers für sich gleich Null, die mit $\sin\vartheta$ und $\sin\vartheta\cos(\vartheta-\varepsilon)$ multiplicirten Glieder aber gleich denen des Zählers auf der anderen Seite, so erhält man

$$M(a^2+c^2)+P(a^2+b^2)+2ab\,Q\sin\varepsilon = 0$$

$$2ac\,M\cos\varepsilon+2ab\,P+(a^2+b^2)\,Q\sin\varepsilon=0,$$
$$(a^2+c^2)\,N-2ac\,M\sin\varepsilon+(a^2+b^2)\,Q\cos\varepsilon=abc,$$
$$2cN+2bQ=ab.$$

Hieraus folgt

$$M=-\frac{\sin\varepsilon}{4n}(a^2-c^2)(a^2-b^2)^2$$

$$P\frac{a^2-b^2}{a^2-c^2}=M\frac{4a^2bc\cos\varepsilon-(a^2+c^2)(a^2+b^2)}{(a^2-b^2)(a^2-c^2)},$$

wobei

$$n=(b^2+c^2-2bc\cos\varepsilon)(a^4+b^2c^2-2a^2bc\cos\varepsilon).$$

Dies in Gleichung 17) substituirt, liefert

$$\frac{dq}{dc}=\frac{a^2b\sin\varepsilon}{a^4+b^2c^2-2a^2bc\cos\varepsilon}.$$

Führt man statt c die Variablen $z=bc\sin\varepsilon:(a^2-bc\cos\varepsilon)$ ein und beachtet, dass nach Gleichung 16) für $c=0$, q verschwinden muss, so erhält man

$$q=\operatorname{arc\,tg}\frac{bc\sin\varepsilon}{a^2-bc\cos\varepsilon}, \tag{18}$$

da hier der Nenner nothwendig positiv ist und q sich continuirlich ändern muss, wenn c von Null bis zu seinem Endwerthe wächst so folgt, dass q zwischen Null und $\pi:2$ liegen muss, wenn ε zwischen Null und π liegt, dagegen zwischen Null und $-\pi:2$, wenn ε zwischen π und 2π liegt.

Um nun den Werth p_0+p_1 statt p_0 in die Gleichung 15) einzusetzen, bezeichnen wir die Coordinaten des letzteren Aufpunkts wieder mit x, y und erhalten

$$p_1=2A(1+\mu)h\,q=2A(1+\mu)h\operatorname{arc\,tg}\frac{by}{a^2-bx}.$$

Es ist q der imaginäre und $\log r'$ der reelle Theil von $\log\left(x-\frac{a^2}{b}-y\sqrt{-1}\right)$. Wenn der Punkt x, y auf dem Rande der Platte liegt, findet man:

$$x\frac{dp_1}{dx}+y\frac{dp_1}{dy}=\frac{2A(1+\mu)hby}{a^2+b^2-2bx}$$

$$hy\frac{dp_1}{dx}-hx\frac{dp_1}{dy}=-\frac{2Ah^2(1+\mu)(a^2-bx)}{a^2+b^2-2bx}+2Ah^2(1+\mu)\cdot$$

Setzt man also in die Gleichung 15) p_0+p_1 für p_0 ein und fasst alle Glieder zusammen, so ergibt sich

$$N_1=-\frac{\varkappa}{a(1+h^2)}\left[A+2Ah^2(1+\mu)+\frac{2\mu A(a^2-bx)}{a^2+b^2-2bx}-\frac{2A^2h^2(1+\mu)(a^2-bx)}{a^2+b^2-2bx}\right].$$

Da $\Sigma A=0$, so wird ΣN_1 exact gleich Null sein, wenn

$$\mu=h^2+h^2\mu,\quad \text{also } \mu=\frac{h^2}{1-h^2} \text{ ist.}$$

Es ist daher das gesammte Potentiale auf einen beliebigen Aufpunkt

$$p=\Sigma A\left\{\frac{1+h^2}{1-h^2}\log r+\log r'+\frac{2h}{1-h^2}\operatorname{arc\,tg}\frac{bc\sin\varepsilon}{a^2-bc\cos\varepsilon}\right\} \quad 19)$$

oder, wenn man $\frac{A}{1-h^2}=A_1$ setzt.

$$p=\Sigma A_1\left\{(1+h^2)\log r+(1-h^2)\log r'+2h\operatorname{arc\,tg}\frac{bc\sin\varepsilon}{a^2-bc\cos\varepsilon}\right\} \quad 20)$$

Hiebei ist r die Entfernung einer Elektrode, r' die ihres Bildes vom Aufpunkte, b, c sind die Entfernungen der Elektrode und des Aufpunktes vom Centrum der Platte, ε deren Winkel von der ersteren zur letzteren Richtung dem Uhrzeiger entgegen gezählt. Welcher Werth des arc tg zu nehmen sei, wurde oben discutirt.

Setzt man endlich $A_1(1+h^2)=A_2$, so wird

$$p=\Sigma A_2\left\{\log r+\frac{1-h^2}{1+h^2}\log r'+\frac{2h}{1+h^2}\operatorname{arc\,tg}\frac{bc\sin\varepsilon}{a^2-bc\cos\varepsilon}\right\} \quad 21)$$

Sei ein Einströmungspunkt (1) und ein Ausströmungspunkt (2) im Inneren der Platte (d. h. in einer Entfernung vom Plattenrande, welche gross ist gegen den Durchmesser der Elektrode) vorhanden.

Wenn die Elektroden unendlich klein sind, so ist in ihrer unmittelbaren Nähe die Strömung durch das erste Glied

$$p=A_2\log r$$

bestimmt. Die Stromintensität ist daher

$$J = -\frac{2\pi r \varkappa \delta}{1+h^2} \cdot \frac{dp}{dr} = -\frac{2\pi \varkappa A_2 \delta}{1+h^2} = -2\pi \varkappa A_1 \delta. \qquad 22)$$

Wenn daher nach Hinzutreten der mit h behafteten Glieder die Intensität des Primärstromes J unverändert bleiben soll, so darf A_1 seinen Werth nicht ändern. Die Potentialdifferenz zwischen zwei beliebigen Aufpunkten (3) und (4) der Platte (das Potential von (3) positiv, jenes von (4) negativ gedacht) wird, also nach Gleichung 20) hiedurch um

$$e = 2hA_1(q_{23} - q_{24} - q_{13} + q_{14}) +$$
$$+ h^2 A_1 (\log r_{13} - \log r_{14} - \log r_{23} + \log r_{24} - \log r'_{13} + \log r'_{14} + \log r'_{23} - \log r'_2)$$

wachsen. Hiebei ist q_{13} der Werth des arc tg der Gleichung 20), also die durch Gleichung 18) bestimmte Grösse, für die Punkte (1) und (3) berechnet; r_{13} ist die Entfernung dieser Punkte, r'_{13} die des Punktes (3) vom Bilde des Punktes (1).

Bezeichnet man die Grösse

$$H = \frac{e\delta}{JM},$$

wobei M die Stärke des Magnetfeldes ist, als den „reducirten Hall-Effect", so ist

$$H = \frac{h}{\pi \varkappa M}(q_{13} - q_{14} - q_{23} + q_{24}) +$$
$$+ \frac{h^2}{2\pi \varkappa M}(\log r_{14} - \log r_{24} - \log r_{13} + \log r_{23} - \log r'_{14} + \log r'_{24} + \log r'_{13} - \log r'_{23})$$

Wird die Entfernung der Punkte (1) und (3) vom Centrum mit b_1 und b_3, der Winkel dieser Geraden mit (13) bezeichnet, so ist

$$\log r'_{13} - \log r'_{14} = \log \sqrt{\frac{a^4 + b_1^2 b_3^2 - 2b_1 b_3 a^2 \cos(13)}{a^4 + b_1^2 b_4^2 - 2b_1 b_4 a^2 \cos(14)}}.$$

Es bleibt also $\log r'_{13} - \log r'_{14} - \log r'_{23} - r'_{24}$ ungeändert, wenn man die Punkte (1), (2) mit (3), (4) und umgekehrt vertauscht. Der reducirte Hall-Effect ändert sich also nicht, wenn man die Elektroden und Aufpunkte verwechselt, ein Satz, der übrigens auch für beliebig anders gestaltete Platten gelten muss, da ja, wie bei der gewöhnlichen, stationären Strömung, so auch

bei der durch die Gleichungen 1) bestimmten (so lange das Rotationsvermögen R von der Intensität des Primärstromes, daher h von der Stromdichtigkeit $\sqrt{u^2+v^2}$ unabhängig ist) folgender Satz gilt: Bildet man eine beliebige Fläche auf eine beliebige andere ähnlich in den kleinsten Elementen ab, so sind die neuen Strömungslinien, Äquipotentiallinien, Elektroden immer die Bilder der alten; denn denkt man sich ein von zwei unendlich nahe liegenden Äquipotentiallinien und zwei unendlich nahen, darauf senkrechten Geraden begrenztes Rechteck, so ändert sich durch die ähnliche Abbildung dessen Widerstand nicht. Behalten daher die Äquipotentiallinien nach der Abbildung dieselbe Potentialdifferenz, so bleibt auch die totale Stromintensität und daher auch die elektromotorische Kraft des Hall-Effects in den Elementen dieselbe. Nach diesem Principe hat die Behandlung der h enthaltenden allgemeinen Differentialgleichungen für eine rechteckige Platte und in vielen anderen Fällen nicht mehr die mindeste Schwierigkeit.

Den Satz der Vertauschbarkeit der Elektroden und Aufpunkte fanden Ettingshausen und Nernst experimentell, bevor ich denselben aus den allgemeinen Formeln abgeleitet hatte.

Eine besondere Betrachtung bedarf noch der Fall, dass eine Elektrode am Rande der Platte liegt. Das auf sie bezügliche Glied des Potentials nimmt dann den Werth

$$2A_1 \log r + 2hA_1 \operatorname{arctg} \frac{bc \sin \varepsilon}{a^2 - bc \cos \varepsilon} \tag{23}$$

an. Wir wollen in die Elektrode einen neuen Coordinatenanfangspunkt legen und die neue X-axe gegen das Plattencentrum ziehen. Sind ρ', ϑ' die neuen Polarcoordinaten eines der Elektrode sehr nahen Punktes (ϑ' wieder dem Uhrzeiger entgegen gezählt), so reducirt sich für diesen der Ausdruck 23) sehr nahe auf

$$p' = 2A_1 \log \rho' - 2A_1 h \vartheta'$$

die Stromlinien werden also Gerade und die Stromintensität ist

$$J = -\varkappa\delta \int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} \rho' d\vartheta' \frac{dp'}{d\rho'} = -2\pi\varkappa\delta A_1$$

wie früher. Denkt man sich daher die Intensität J des Primär-

stroms gegeben, so bleiben alle Formeln wie früher giltig. Sämmtliche auf die Randelektrode bezüglichen logarithmischen Glieder tilgen sich, da ja die Elektrode alsdann mit ihrem Bilde zusammenfällt. Dagegen ist das Potentiale an der Elektrode nicht mehr $A_2 \log r$, sondern $2A_1 \log r$; bei gegebener Stromintensität und für eine unendlich kleine Elektrode also so gross, als ob $h=0$ wäre. Auch ist die Contour der Elektrode, nicht mehr halbkreisförmig, was aber bei sehr kleinen Elektroden kaum von Belang sein dürfte.

Sind beide Elektroden oder beide Aufpunkte am Rande, so verschwinden alle logarithmischen Glieder im Ausdrucke für H. Sind sowohl die Elektroden als auch die Aufpunkte am Rande der Platte, so reducirt sich zudem q auf $\frac{\pi-\varepsilon}{2}$ und $q_{13}-q_{14}-q_{23}+q_{24}$ auf $\pm\pi$ oder Null, je nachdem die Aufpunkte mit den Elektroden alterniren oder zwischen zwei Aufpunkten eine gerade Elektrodenzahl liegt. Das positive Vorzeichen gilt, wenn man dem Uhrzeiger entgegen die Reihenfolge (1)(3)(2)(4) durchläuft. Der reducirte Hall-Effect hat also, wenn Elektroden und Aufpunkte alterniren, immer den äusserst einfachen Werth $\frac{h}{\varkappa M}$, er ist also gleich der Grösse, welche Hall als das Drehungsvermögen bezeichnete. Im andern Falle ist er Null. Nach dem Abbildungsprincipe gilt dies ebenso gut für jede anders geformte Platte, wenn die Elektroden und Aufpunkte am Rande liegen. Diese und einige damit zusammenhängende Sätze wurden, nachdem ich sie aus den Differentialgleichungen abgeleitet, von Ettingshausen und Nernst experimentell bestätigt.

Wir wollen als letztes Beispiel die radialen Ströme durch eine aufgeschlitzte kreisförmige Platte betrachten, und zwar zunächst durch einen Halbkreis, dessen Centrum O die eine, dessen Peripherie die andere Elektrode sei. Der ihn begrenzende Durchmesser BOA soll freier Rand sein. Setzen wir

$$p_0 = A \log r + B$$

so tritt durch das Element $d\rho$ des Randes die Elektricitätsmenge

$$N_0 d\rho\delta = -\frac{Ah\varkappa\delta}{\rho}\, d\rho$$

in der Zeiteinheit aus, wenn dasselbe auf den Halbmesser OA, rechts von O, auf der Seite der positiven Abscisse liegt; links tritt die gleiche Elektricitätsmenge ein. ρ ist die Distanz vom Centrum.

Wir haben daher in $d\rho$ einen Einströmungspunkt zu fingiren, welcher auf einen anderen Punkt mit den Polarcoordinaten r, ϑ nach Gleichung 14) das Potentiale

$$\frac{Ahd\rho}{\pi\rho}\log\sqrt{r^2+\rho^2-2r\rho\cos\vartheta}$$

hat. Glieder mit h^2 sind hier und im Folgenden vernachlässigt.

Damit die Halbperipherie äquipotential bleibt, muss auf dem Element $d\rho_1$ der Verlängerung von OA ebenfalls ein Einströmungspunkt gedacht werden, der die gleiche entgegengesetzt bezeichnete Elektricitätsmenge liefert, wobei $\rho_1 = \frac{a^2}{\rho}$ ist. Sein Potentiale auf den Punkt r, ϑ ist

$$\frac{Ahd\rho}{\pi\rho}\log\sqrt{r^2+\rho_1^2-2r\rho_1\cos\vartheta} = -\frac{Ahd\rho_1}{\pi\rho_1}\log\sqrt{r^2+\rho_1^2-2r\rho_1\cos\vartheta}$$

wobei das negative Zeichen ausdrückt, dass im letzteren Punkte die entgegengesetzte Elektricität einströmt. Gleich intensive, aber entgegengesetzt bezeichnete Einströmungspunkte wie auf OA sind auf OB anzubringen, denen wieder ihre Bilder beizufügen sind. Das Potentiale aller Einströmungspunkte, welches zu p_0 hinzukommt, ist dann:

$$p_1 = \frac{Ah}{\pi}\int_0^a \frac{d\rho}{\rho}\left(\log\sqrt{r^2+\rho^2-2r\rho\cos\vartheta}-\right.$$
$$\left.-\log\sqrt{r^2+\rho^2+2r\rho\cos\vartheta}\right)$$
$$-\frac{Ah}{\pi}\int_a^\infty\frac{d\rho}{\rho}\left(\log\sqrt{r^2+\rho^2-2r\rho\cos\vartheta}-\log\sqrt{r^2+\rho^2+2r\rho\cos\vartheta}\right)$$

woraus sich ergibt

$$\frac{dp_1}{d\vartheta} = \frac{Ah}{\pi}\left(\int_0^a-\int_a^\infty\right)d\rho\left(\frac{r\sin\vartheta}{r^2+\rho^2-2r\rho\cos\vartheta}+\frac{r\sin\vartheta}{r^2+\rho^2+2r\rho\cos\vartheta}\right)$$

Man findet ganz wie oben

$$\int_0^a \frac{r \sin \vartheta d\rho}{r^2+\rho^2+2r\rho \cos \vartheta} = \vartheta - \operatorname{arctg} \frac{r \sin \vartheta}{a+r \cos \vartheta} = \operatorname{arc\,tg} \frac{a \sin \vartheta}{r+a \cos \vartheta}$$

$$\int_a^\infty \frac{r \sin \vartheta d\rho}{r^2+\rho^2+2r\rho \cos \vartheta} = \operatorname{arctg} \frac{r \sin \vartheta}{a+r \cos \vartheta}$$

wobei ϑ zwischen 0 und π liegt. Die Function arctg muss sich mit ϑ continuirlich ändern, kann also nur zwischen 0 und $\frac{\pi}{2}$ liegen; letzteres exclusive. Die beiden anderen Integrale ergeben sich, indem man $\pi - \vartheta$ für ϑ setzt; es ist daher

$$\frac{\pi}{Ah} \frac{dp_1}{d\vartheta} = \pi - 2 \operatorname{arctg} \frac{r \sin \vartheta}{a+r \cos \vartheta} - 2 \operatorname{arctg} \frac{r \sin \vartheta}{a-r \cos \vartheta}$$

wobei an den Grenzen der Function arctg das oben Gesagte gilt Weiters hat man

$$\frac{dp_1}{dr} = \frac{Ah}{\pi} \left(\int_0^a - \int_a^\infty \right) \frac{d\rho}{\rho} \left(\frac{r-\rho \cos \vartheta}{r^2+\rho^2-2r\rho \cos \vartheta} - \frac{r+\rho \cos \vartheta}{r^2+\rho^2+2r\rho \cos \vartheta} \right) =$$

$$= \frac{Ah}{\pi r} \left(\int_0^a - \int_a^\infty \right) d\rho \left(\frac{\rho + r \cos \vartheta}{r^2+\rho^2+2r\rho \cos \vartheta} - \frac{\rho - r \cos \vartheta}{r^2+\rho^2-2r\rho \cos \vartheta} \right) =$$

$$= \frac{2Ah}{\pi r} \log \sqrt{\frac{a^2+r^2+2ar \cos \vartheta}{a^2+r^2-2ar \cos \vartheta}}$$

Da $r \frac{dp_1}{dr}$ und $\frac{dp_1}{d\vartheta} - \pi$ der reelle und imaginäre Theil von

$$\frac{2Ah}{\pi} [\log(a + re^{\vartheta\sqrt{-1}}) + \log(a - re^{\vartheta\sqrt{-1}})]$$

sind, so folgt, dass $p_1 - \pi\vartheta$ der reelle Theil von

$$\frac{2Ah}{\pi} \int_1^{re^{\vartheta\sqrt{-1}}} \log(a+z) \frac{dz}{z} + \frac{2Ah}{\pi} \int_1^{re^{\vartheta\sqrt{-1}}} \log(a-z) \frac{dz}{z}$$

ist. Doch wird man für praktische Zwecke die Reihenentwickelung vorziehen.

So ist die Potentialdifferenz, welche in zwei Punkten des Randes durch das Hinzukommen der h enthaltenden Glieder erzeugt wird, von denen der eine Punkt auf OA, der andere in gleicher Entfernung von O auf OB liegt.

$$e = \int_0^{\pi} \frac{dp_1}{d\vartheta} \cdot d\vartheta = \pi A h \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{r}{a} - \frac{8}{9\pi^2} \frac{r^3}{a^3} \cdots \right)$$

Die Intensität des Primärstromes ist $J = \pi \varkappa A \delta$. Daher ergibt sich

$$H = \frac{e\delta}{MJ} = \frac{h}{\varkappa M} \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{r}{a} - \frac{8}{9\pi^2} \frac{r^3}{a^3} \cdots \right)$$

Durch ähnliche Abbildung kann man die Lösung auch auf den Fall der Strömung in einem Kreisausschnitte übertragen, dessen beide Radien OA und OB nicht wie früher den Winkel π, sondern einen beliebigen Winkel $\frac{\pi}{n}$ machen. Man braucht blos a^n, r^n und $n\vartheta$ resp. für a, r und ϑ in die Formeln zu setzen.

Für $n = \frac{1}{2}$ erhält man die Strömung durch eine längs eines Radius aufgeschnittene kreisförmige Platte; für diese ist also

$$H = \frac{h}{\varkappa M} \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \sqrt{\frac{r}{a}} - \frac{8}{9\pi^2} \sqrt{\frac{r^3}{a^3}} \cdots \right)$$

Wie erwähnt, sind hier die Glieder mit h^2 vernachlässigt. Auch gilt die Formel exact nur dann, wenn der Umfang der centralen Elektrode nicht kreisförmig, sondern spiralig ist; doch dürfte die Bedingung der Kleinheit der centralen Elektrode eher realisirbar sein.

Über das Colchicin.

Von Dr. S. Zeisel.

(Aus dem Laboratorium des Professors A. Lieben.)

I. Abhandlung.

Eine bereits vor längerer Zeit von mir begonnene Untersuchung des Colchicins,[1] welche hauptsächlich bezweckte, einige Aufklärung über seine noch vollständig unbekannte Constitution zu erlangen, musste bei der auffallenden Divergenz der vorhandenen Angaben bezüglich Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung dieses Körpers nothwendigerweise vorerst auf diese fundamentalen Punkte gerichtet sein.

Damit ist auch der wesentliche Inhalt dieser Abhandlung angedeutet, so weit er das Colchicin selbst betrifft. Ich habe in diesen ersten Theil der Untersuchung jedoch auch das Colchicein mit einbezogen, das einzige bisher bekannt gewordene und diesem nahestehende Umwandlungsproduct des Colchicins.

Dem Berichte über meine eigenen Versuche mag eine — so weit es möglich ist — kurze Zusammenfassung der vorhandenen einschlägigen Literatur vorausgeschickt werden.

Nachdem — 1820 — Pelletier und Caventou[2] in der Herbstzeitlose Veratrin gefunden zu haben glaubten, sprachen — 1833 — Geiger und Hesse[3] eine von ihnen aus derselben Pflanze isolirte krystallinische Substanz als ein dem Colchicum eigenthümliches Alkaloid an. Oberlin[4] — 1857 — gelang es, wiewohl angeblich nach derselben Methode arbeitend, nicht, dieses Product in Krystallen zu gewinnen, wohl aber zeigte er, dass sein Präparat durch Kochen mit verdünnter Schwefel- oder

---

1 Monatsh. f. Ch. **1888**, 162.

2 Ann. Chim. Phys. **14**, 69.

3 Ann. Chem. Pharm, **7**, 274.

4 Ann. Chim. Phys. (3) **50**, 108.

Salzsäure oder auch, wenn es mit diesen Säuren längere Zeit in der Kälte stehen blieb, eine krystallinische Verbindung von beiläufig den Eigenschaften liefere, wie sie Geiger und Hesse ihrem Alkaloid beilegten. Er beliess für die amorphe Substanz die Bezeichnung Colchicin, die krystallinische nannte er Colchicein. Da Oberlin, wie seine Vorgänger, zur Darstellung des Colchicins Herbstzeitlosesamen mit schwefelsäurehältigem Alkohol extrahirte, musste sein Präparat Colchicein enthalten. Seine Behauptung, dass auch Colchicein als solches bereits in der Pflanze enthalten sei, ist daher, wie M. Hübler[1] richtig bemerkt, nicht ohne Weiteres zulässig.

Bei der durch Oberlin nachgewiesenen grossen Veränderlichkeit des Colchicins gegenüber den Mineralsäuren ist anzunehmen, dass ein mehr oder weniger colchiceinhältiges Alkaloid erhalten werden musste, so oft bei der Darstellung die Anwendung dieser starken Säuren nicht vollständig ausgeschlossen wurde. Bacmeister,[2] Bley,[3] Hübschmann,[4] Walz,[5] Schoonbroodt[6] und Eberbach[7] können daher nur Gemenge von Colchicein und Colchicin in Händen gehabt haben, die sie für reines Colchicin ansahen. Der Gehalt dieser Präparate an krystallisirbarem und in Wasser schwerlöslichem Colchicein (und gewiss auch an anderen Bestandtheilen der Herbstzeitlose) mag von Fall zu Fall ein sehr verschiedener gewesen sein. Sonst wäre es unerklärlich, dass das Colchicin bald als krystallinisch — von Geiger und Hesse, Bley, Walz, Schoonbroodt —, bald als amorph beschrieben wird — von Oberlin, Bacmeister, Hübschmann — dass es sich nach den Einen leicht in Wasser löst, nach den Anderen schwer, dass endlich die Angaben über das sonstige Verhalten des Körpers durchaus nicht übereinstimmen. Es hängt lediglich von der Art ab, wie die Mineralsäure zur Anwendung kam, welcher Betrag des ursprünglich vorhandenen

---

1 Arch. Pharm. (2) **121**, 193.
2 Arch. Pharm. (2) **89**, 16.
3 Arch. Pharm. (2) **89**, 19 u. Viertelj. pract. Pharm. **6**, 274.
4 Arch. Pharm. (2) **92**, 330 u. Viertelj. prakt. Pharm. **6**, 274.
5 N. Jahrb. Pharm. **16**, 1.
6 Viertelj. prakt. Pharm. **18**, 81.
7 Schweiz. Wochenschr. Pharm. **14**, 207.

Colchicins in Colchicein umgewandelt wurde. Geiger und Hesse, welche, mit schwefelsäurehältigem Alkohol extrahirend, die Säure in der Hitze und während längerer Zeit einwirken liessen, erhielten ein Product, welches ziemlich dem Oberlin'schen Colchicein glich, krystallinisch und in Wasser schwer löslich. Hübschmann's Colchicin hingegen löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in der gleichen Menge Wasser zu einem Syrup. Er zog den Samen der Pflanze bloss mit Alkohol aus, schied aus dem vom Alkohol befreiten Extracte das Colchicin durch Potasche ab, nahm die harzige Fällung in (wohl alkoholhältigem) Äther auf, löste den Ätherrückstand in schwefelsäurehältigem Wasser, um die letzten Reste von Harz zu entfernen und beseitigte schliesslich die Schwefelsäure. Er hat demnach das schädliche Agens im Verlaufe der Präparation bloss einmal in der Kälte, während kurzer Zeit, und nur in verdünnter Lösung mit dem Colchicin in Berührung gebracht.

A. Aschoff[1] — 1857 — war der erste, welcher der Verwendung starker Säuren bei der Isolirung des Colchicins auszuweichen wusste. Seine Methode besteht im Wesentlichen in der Fällung des Alkaloids aus dem wässerigen Extracte des Colchicumsamens vermittelst Gerbsäure und Zerlegung der alkoholischen Lösung des erhaltenen gerbsauren Colchicins durch Eisenhydroxyd. Er drückt die Zusammensetzung des Körpers durch die Formel $C_{23}H_{31}NO_{11}$ aus.

Ludwig und Pfeiffer[2] behielten die Abscheidung des Colchicins als Tannat bei, zerlegten dieses jedoch mit Bleioxyd. Das gewonnene Product wurde nochmals und zwar in zwei Fractionen mit Gerbsäure gefällt und aus der minder gefärbten reineres Colchicin erhalten.

Wenn auch Hübler[3] — 1865 — dem von ihnen angewandten Verfahren nichts Neues hinzugefügt hat, so muss man ihm doch das Verdienst zuerkennen, dasselbe in einer dem Zwecke weit besser entsprechenden Weise durchgeführt zu haben. Er bemühte sich zu einer reinen Verbindung zu gelangen, indem er vermittelst

---

1 Arch. Pharm. (2) **89**, 4 und Viertelj. prakt. Pharm. **6**, 377.

2 Arch. Pharm. (2) **111**, 3.

3 Arcq. Pharm. (2) **121**, 193

gereinigter Gerbsäure das Colchicin in einer grösseren Zahl von Fractionen fällte, bloss die mittleren rein weissen und gleich zusammengesetzten vereinigt weiter verarbeitete und an dem erhaltenen Producte die fractionirte Füllung und Wiederabscheidung so oft wiederholte, als die Eigenschaften desselben noch zu variiren schienen. Wenn das Hübler'sche Verfahren unter den bisher angeführten auch als das rationellste angesehen werden darf, ist es doch auch das umständlichste und wurde darum in der beschriebenen Art niemals wieder zur Anwendung gebracht. Hübler gibt dem Colchicin die Formel $C_{17}H_{19}NO_5$.

Bei der verschieden grossen Sorgfalt, mit welcher Aschoff, Ludwig und Pfeiffer, sowie Hübler bei der Darstellung des Colchicins vorgingen, kann es nicht überraschen, dass auch ihre Angaben über dessen Eigenschaften vielfach von einander abweichen.

Aber auch die bereits in die Jahre 1881—1885 fallenden Untersuchungen von Hertel,[1] Paschkis[2] und Bender[3] vermochten keine befriedigende Übereinstimmung herbeizuführen.

Von diesen wird — in zum Theile verschiedener Weise — die grosse Löslichkeit des Colchicins in Chloroform zu dessen Abscheidung benützt, welche sich schon bei Bacmeister hervorgehoben findet. Eberbach war der erste, welcher zeigte, dass Colchicin einer wässrigen ammoniakalischen Lösung durch Chloroform entzogen werden könne. Speyer[4] bemerkt, dass eine neutrale oder saure Lösung das Alkaloid an Chloroform weit besser abgebe als eine ammoniakhältige.

Darauf gründete Hertel seine Darstellungsmethode. Er extrahirt den Samen der Herbstzeitlose bloss mit Alkohol, destillirt diesen ab, entfernt aus der wässrigen Lösung des Rückstandes das Fett, neutralisirt die vorhandenen aus dem Samen stammenden Säuren mit Magnesia und schüttelt mit Chloroform aus. Nachdem dieses entfernt, nimmt er in Wasser auf, wobei das Colchicoresin ungelöst zurückbleibt,

---

1 Pharm. Zeitschr. Russl. **20** (1881) 299 u. Inaug. Dissert. Dorpat 1881.
2 Medic. Jahrb. Wien **1883**.
3 Pharm. Centralh. **26**, 291.
4 Dissert. Dorpat. 1870.

ein undefinirbares dunkles Harz, für welches er die Formel $C_{51}H_{60}N_2O_{16}$ in Anspruch nimmt.

Hübler's Verfahren gegenüber, bedeutet das Hertel'sche einen entschiedenen Rückschritt; denn es bietet nicht die geringste Gewähr für die Reinheit des so dargestellten Colchicins. Dem Colchicin soll nach Hertel die Formel $C_{17}H_{23}NO_6$ zukommen. Aber die Analysen, die er an seinem Präparate ausgeführt hat, stimmen zu dieser Formel nur schlecht oder gar nicht. Ich kann an dieser Stelle nicht umhin zu bemerken, dass Hertel's Behauptungen, Colchicein sei ein Anhydrid des Colchicins von der Formel $C_{17}H_{21}NO_5$ und verwandle sich durch Wasseraufnahme wieder in dieses zurück, ferner, Colchicoresin und ein anderes braunes Harz, das Betacolchicoresin, entstünden aus Colchicin durch Ammoniak- und Wasserverlust, jeder Begründung entbehren. Diese Mängel der Hertel'schen Arbeit können einem nur einigermassen kritischen Leser nicht entgehen. Nichtsdestoweniger hat diese Abhandlung in Husemann-Hilger's sonst so vortrefflichem Werke „die Pflanzenstoffe", hervorragende Berücksichtigung gefunden.

Bender will Hertel's Angaben vollinhaltlich bestätigt gefunden haben. Er hat sich nicht bemüht, das Verfahren Hertel's zu variiren, geschweige denn zu verbessern.

Paschkis verbindet das Gerbsäure- mit dem Chloroformverfahren. Nachdem er sich gerbsaures Colchicin verschafft und dieses mit Magnesia zerlegt hat, schüttelt er die wässrige Lösung des gewonnenen Colchicins mit Chloroform aus, dunstet dieses bei 30°—40° ab, trocknet den Rückstand über Schwefelsäure und analysirt ihn als reines Colchicin. Aus seinen Analysen berechnet er dafür die Formel $C_{15}H_{20}NO_5$.

A. Houdè[1] glaubt aus einer Lösung des Alkaloids in Chloroform-Benzol Colchicin in Krystallen erhalten zu haben. Ich habe die Vermuthung ausgesprochen,[2] dieses vermeintliche krystallisirte Colchicin sei eine Verbindung dieser Substanz mit Chloroform. Ich werde übrigens auf diesen Punkt weiterhin noch zu sprechen kommen.

---

[1] Compt. rend. 98, 1442.

[2] Ibid., 1587.

Wie verschieden — abgesehen von den schon berührten Differenzen — die Eigenschaften des Colchicins von den einzelnen Forschern angegeben werden, dürfte aus der nachfolgenden

	Bacmeiser	Bley	Hübschmann	Aschoff
Farbe	gelblich		hellgelb	gelbweiss
Geruch				im feuchten Zustande narkotisch
Geschmack...	bitter, kratzend	sehr bitter		bitter
Verhalten beim Erhitzen	b. 100° weich	bei 90° R. flüchtig		
Verhalten gegen Lakmus.	alkalisch	indifferent	indifferent	
Durch verd. Mineralsäuren		gelb oder gelbbraun		
Durch Kalilauge	weisser Niederschlag			durch geringen Zusatz gelbe Färbung, durch stärkeren gelbweissen Niederschlag
Durch salpetersäurehält. concentr. H_2SO_4 .				
Durch concentrirte HNO_3..		violett, dann braun	successive gelb, braun, gelb	violett, dann gelb
Durch Fe_2Cl_6.	tief schwarzgrün		braun	
Durch $HgCl_2$.	starker gelber, flockiger Niederschlag			keine Einwirkung

tabellarischen Zusammenstellung der vorgefundenen Angaben leicht zu ersehen sein.

Ludwig und Pfeiffer	Hübler	Hertel	Paschkis
gelblich-braun	hellschwefelgelb	schwefelgelb	braun, als Pulver hellschwefelgelb
	in der Kälte schwach, bei Erwärmen heuartig aromatisch		eigenthümlich widerlich
	intensiv bitter, lange haftend	bitter	bitter
	ballt sich harzig zw. 130—140°, Sm. 140° C.	Sm. 145° C.	
indifferent	indifferent	schwach alkalisch, zweifelhaft	
gelb	intensiv gelb		gelb
	intensiv gelb		dunkle Färbung
	successive dunkelblau, violett, bräunl. gelb, worauf durch NH_3 bleibend roth	d. Hübler'sche Farbenreaction	
violett, dann braunroth			
verdünnt grünliche Färbung, concentrirt bräunliche Färbung	keine Einwirkung	sofort dunkelgrüne Färbung	
nur in conc. Lsg. käsiger weisser Niederschlag i. Übersch. d. Fllgm. u. i. Alkohol leicht löslich	weisser Niederschlag	keine Veränderung	kein Niederschlag

	Bacmeister	Bley	Hübschmann	Aschoff
Durch $AuCl_3$.	Trübung			sofort gelber Niederschlag
Durch $PtCl_6H_2$	gelber Niederschlag	nach längerer Zeit gelber Niederschlag	.	nach 24 Stunden gelbe Trübung löslich in Alkohol
Durch Chlorwasser......	weisser Niederschlag			geringer gelber Niederschlag, löslich in NH_3 mit Orangefarbe
Durch Phosphormolyldänsäure				
Durch Phosphorwolframsäure				
Durch Jodjodkalium......	kermesfarbiger Niederschlag	kermesbrauner Niederschlag		kermesbrauner Niederschlag, löslich in Alkohol
Quecksilberkaliumjodid ...				
Wismutkaliumjodid				
Bleizucker....	.			keine Einwirkung
Bleiessig.....				
Gerbsäure....	Niederschlag		gelblich-weisser flockiger Niederschlag	weisser Niederschlag löslich in Essigsäure und in Alkalicarbonaten
Pikrinsäure...				

Ludwig und Pfeifer	Hübler	Hertel	Paschkis
	gelber Niederschlag	gelbe Trübung, nach einiger Zeit dunkel	reichl. hellgelber Niederschlag in salzsaurer Lösung
nur i. conc. Lsg. gelber Niederschlag, löslich in übersch. $PtCl_4$ u. in Alkohol	ohne Einwirkung		keine Fällung, bloss dunkle Färbung
		nur in neutraler Lösung Niederschlag	flockiger weisser Niederschlag aus neutraler u. saurer Lösung
		Niederschlag	
		keine Veränderung	in saurer Lösung gelber Niederschlag, in neutr. Trübung
		Niederschlag in saurer und in neutraler Lösung	
		nur in concentrirter Lösung Niederschlag	in saurer Lösung eigelbe Fällung
		Niederschlag	rothgelber Niederschlag aus saurer Lösung
	keine Einwirkung		
auffallend dicke Fällung	keine Einwirkung		
käsiger Niederschlag	auch bei starker Verdünnung flockig-käsiger Niederschlag	Niederschlag	weisser Niederschlag aus neutr. und saurer Lösung
keine Einwirkung		Niederschlag nur in saurer Lösung	

In diese Tabelle sind einige vereinzelte Angaben nicht aufgenommen worden, die hier ihren Platz finden mögen.

Nach Hager[1] gibt wässrige Colchicinlösung auch bei starker Verdünnung mit Phenolwasser einen Niederschlag; Kaliumkadmiumjodid bewirkt nach Hertel nur in der concentrirten Lösung des Alkaloids, Brombromkalium nur in der sauren eine Fällung. Unterwolframsaures Natrium erzeugt nach Paschkis in angesäuerter Colchicinlösung einen gelben Niederschlag. Struve[2] findet, dass eine längere Zeit hindurch dem directen Sonnenlichte ausgesetzt gewesene Lösung die charakteristischen Colchicinreactionen nicht mehr zeige.

Von Versuchen, die geeignet wären die chemische Natur des Colchicins aufzuhellen, findet sich in der Literatur fast nichts vor. Fast übereinstimmend wird ihm die Fähigkeit mit Säuren Salze zu bilden, abgesprochen, derart, dass Hübler und Hertel meinen, es wäre gar nicht unter die Alkaloide zu rechnen. Nur mit Gerbsäure bildet es die bereits mehrfach erwähnte salzartige Verbindung. Maisch[3] behauptet, das Colchicin vermöge Säuren zu neutralisiren, wenn auch die Salze wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht aus ihren Lösungen abgeschieden werden könnten.

Die einzige bis jetzt bekannte Reaction, die zu einen ihm nahestehenden Umwandlungsproducte des Colchicins geführt hat, ist seine Überführung in Colchicein. Dieser Process ist indess noch nicht aufgeklärt. Die ältere Vermuthung, Colchicin sei ein Glucosid, hat sich als irrig erwiesen. Es wurde niemals neben Colchicein Zucker oder eine zuckerähnliche Substanz als zweites Spaltungsproduct des Colchicins aufgefunden. Ludwig und Pfeiffer, Hübler, Hertel und Paschkis bemerken, dass sich neben Colchicein stets ein Harz — Hertel's Betacolchicoresin — bilde. Ausserdem soll eine scharf riechende flüchtige Substanz entstehen, welche jedoch niemals isolirt werden konnte. Da das Harz in wechselnder, nach Hertel und Paschkis bei Anwendung von reinerem Alkaloid in äusserst geringer Menge entsteht, so ist anzunehmen, dass es gar nicht aus dem Colchicin, sondern aus einer dasselbe begleitenden Substanz gebildet wird.

---

1 Zeitschr. analyt. Chem. **11**, 202.
2 Zeitschr. analyt. Chem. **12**, 167.
3 Pharm. Journ. trans. [2], **9**, 249.

Unsere Kenntniss des Colchiceins selbst ist kaum erheblicher, als die seiner Muttersubstanz. Seine Zusammensetzung scheint nicht genügend sicher ermittelt. Wenigstens begegnen wir auch hier widersprechenden Angaben. Oberlin hat die Formel $C_{35}H_{44}N_2O_{11}$, Hertel $C_{17}H_{23}NO_6$ aufgestellt. Die letztere stimmt mit Hertel's eigenen Analysen nicht überein, welche von denen Oberlin's kaum abweichen. Hübler und Paschkis entscheiden sich für $C_{17}H_{19}NO_5$, derselben Formel, die Hübler dem Colchicin zuschreibt. Da dem Colchicin nach Paschkis die Zusammensetzung $C_{15}H_{20}NO_5$ zukömmt, liegt ein gewisser Widersinn darin, wenn er für's Colchicein die Hübler'sche Formel annimmt, er müsste denn für's Colchicin ein unwahrscheinlich hohes Molekulargewicht in Anspruch nehmen.

Die Eigenschaften des Colchiceins werden etwas übereinstimmender angegeben. Es krystallisirt in farblosen oder gelblichen, platten Nadeln, löst sich in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem, sehr leicht in Alkohol und in Chloroform.

Es röthet Lakmuspapier schwach oder gar nicht, besitzt aber dennoch den Charakter einer sauern Substanz. Es löst sich leicht mit gelber bis gelbbrauner Farbe in Kalilauge und nach Hübler unter Kohlensäureentwickelung auch in Alkalicarbonaten. Aus diesen Lösungen kann es durch Säuren wieder ausgefällt werden. Die vollkommen gesättigte Lösung des Colchiceins in Soda gibt nach Hübler mit den Salzen der Erdalkalimetalle sowie der Schwermetalle amorphe Niederschläge. Durch Digeriren von alkoholischer Colchiceinlösung mit Kupferhydroxyd erhielt derselbe Forscher eine gelbgrüne in quadratischen Tafeln krystallisirende Kupferverbindung. Die Existenz des Colchiceinkupfers wird von Hertel und Paschkis bestätigt, deren Angaben jedoch von denen Hübler's und auch untereinander bezüglich des Aussehens der Verbindung und ihrer Zusammensetzung abweichen. Die von Hübler gegebene Formel $(C_{17}H_{18}NO_5)_2Cu$ wird durch keine der vorhandenen Beobachtungen auch nicht durch Hübler's eigene gestützt. Ebenso wenig können die von Hübler bei der Analyse von Colchiceinbarium, von Paschkis durch Glühen von Colchiceinsilber gefundenen Metallgehalte zu irgend einer von den aufgestellten Colchiceinformeln in Beziehung gebracht werden.

Bis nun sind keine salzartigen Verbindungen des Colchiceins mit Säuren bekannt geworden. Man weiss nur, dass es sich in verdünnten Mineralsäuren leichter löst als in Wasser, und zwar mit derselben gelben Farbe, die unter diesen Umständen auch das Colchicin zeigt.

Nach Hertel gibt Colchicein keinen Niederschlag mit Gerbsäure, Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium und Chlorwasser, wohl aber mit Goldchlorid, Phosphormolybdänsäure und Kaliumwismutjodid; nach Ludwig und Pfeiffer soll es hingegen in sauerer Lösung auch von Gerbsäure, Pikrinsäure und Platinchlorid gefällt werden. Nach Paschkis bewirkt Platinchlorid bloss eine dunklere bis schwarzgrüne Färbung aber keinen Niederschlag. Vollkommen übereinstimmend wird von Allen angegeben, dass Eisenchlorid eine schwarzgrüne Färbung, Salpeterschwefelsäure aber dieselbe Farbenerscheinung hervorrufe wie beim Colchicin.

Chloroformhältiges Colchicin. Die von mir zur Anwendung gebrachte Methode, das Colchicin aus dem rohen Extracte des Herbstzeitlosesamens abzuscheiden und weiterhin zu reinigen, gründet sich vorerst auf die bereits bekannte Fähigkeit des Chloroforms, wässrigen Lösungen das Alkaloid zu entziehen, sodann — und zwar wesentlich — darauf, dass die stark gefärbte wässrige Lösung des zuerst erhaltenen rohen Colchicins an Chloroform, das in ungenügender Menge hinzugefügt wird, hauptsächlich bloss die färbenden Verunreinigungen abgibt, endlich auf das Vermögen des Colchicins mit Chloroform eine schön krystallisirende Verbindung zu bilden, die durch Umkrystallisiren gereinigt und schliesslich durch Erhitzen mit Wasser in Chloroform und reines Colchicin zerlegt wird.

100 Kilogramm unzerkleinerten Colchicumsamens wurde bis zur Erschöpfung mit heissem 90procentigem Alkohol extrahirt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in circa 20 Liter Wasser gelöst und von dem Ungelösten — Harz, Fett u. dergl. getrennt.[1] Die

[1] Diese Vorarbeiten war Herr Dr. J. Schorm in Wien so freundlich, in seiner Fabrik vornehmen zu lassen.

klare, dunkelbraune Lösung konnte mit Chloroform ausgeschüttelt werden, ohne dass ich für nöthig gefunden hätte, vorher die darin enthaltenen Säuren mit Magnesia zu neutralisiren, wie Hertel empfiehlt.

Wohl aber wurde bei dieser Operation wie bei allen späteren Anwendungen von Chloroform sorgfältig darauf geachtet, dass dieses vollkommen frei von Salzsäure sei. Das Chloroform der vierten Ausschüttelung war zwar noch stark braun gefärbt, hinterliess jedoch nach dem Abdestilliren nur mehr einen geringen Rückstand. Das Schütteln wurde daher sistirt.

Der syrupdicke Rückstand, den die erhaltenen Chloroformlösungen nach dem Destilliren aus dem Wasserbade hinterliessen, blieb in einer geschlossenen Flasche bei mässiger Winterkälte mehrere Tage stehen. Während dieser Zeit schieden sich schöne Rosetten und kugelige Aggregate nadelförmiger Krystalle aus, deren Menge allmälig zunahm.

Von dieser Ausscheidung wurde eine kleine Menge bei Seite gestellt, um später zur Anregung der Krystallisation verwendet zu werden. Aus dem gesammten Reste wurde das Chloroform mit Wasserdampf vollständig abgetrieben. Im Kochkolben verblieb ein in der Hitze aus zwei Schichten bestehender Rückstand. Die untere, ölige, war schwarzbraun, die obere, wässerige, heller gefärbt. Nach dem Erkalten liess sich die untere Schichte zum allergrössten Theile mit der oberen mischen, nur eine verhältnissmässig geringe Menge eines dunklen weichen Harzes blieb ungelöst. Die Lösung wurde abgegossen, das Waschwasser, mit welchem der ungelöste Rückstand durchgearbeitet worden war, dazu gefügt, das Ganze endlich auf 3 Liter gebracht und durch ein feuchtes Filter gegossen, das noch etwas suspendirt gewesenes Harz zurückhielt.

Die klare, tiefbraun gefärbte Flüssigkeit wurde nun fractionirt mit Chloroform ausgeschüttelt. Es wurden wenig Chloroform hinzugefügt und so lange geschüttelt, bis die ausgeschiedene harzige Masse sich an die Wand der Flasche angelegt hatte und die Flüssigkeit klar abgegossen werden konnte, um in derselben Weise noch mehrere Male mit kleinen Mengen Chloroform behandelt zu werden. Die erhaltenen Ausscheidungen

wurden jede für sich in der gleichen Menge Alkohol gelöst. Die Lösungen der ersten waren schwarzbraun, die der späteren immer heller. Die 18. bis 20. Fraction lösten sich mit der gleichen, etwa honiggelben Farbe. Weiter wurde das fractionirte Ausschütteln nicht mehr getrieben. Die ursprünglich dunkle Colchicinlösung war nun bernsteingelb geworden. Von den erhaltenen Fractionen wurden die nicht zu dunkel gefärbten zusammengegossen, von Alkohol und Chloroform befreit, in Wasser aufgenommen und durch abermaliges fractionirtes Ausschütteln mit Chloroform schliesslich eine zweite hellgelb gefärbte Colchicinlösung gewonnen, die mit der ersten vereinigt wurde, um viermal mit je 500 CC. Chloroform ausgeschüttelt zu werden. Nach der vierten Ausschüttelung enthielt die wässerige Flüssigkeit noch immer eine geringe Menge Colchicin oder einer ähnlichen Substanz, die ihr durch weiteres Ausschütteln nicht mehr entzogen werden konnte.

Die erhaltene gelbe Chloroformlösung wurde durch ein trockenes Faltenfilter gegossen und aus dem Wasserbade bis etwa zur Consistenz von Olivenöl destillirt. Dieser dickliche Rückstand wurde in ein nicht zu tiefes dickwandiges Glasgefäss mit abgeschliffenem Rande gebracht und noch lauwarm unter fortwährendem Rühren so lange mit kleinen Mengen trockenen alkoholfreien Äthers versetzt, als sich die bei jedesmaligem Ätherzusatze ausgeschiedenen weisslichen, weichen Klumpen wieder lösten. Sodann warf ich eine kleine Menge jener Krystalle hinein, die sich aus der ersten Chloroformlösung des rohen Colchicins freiwillig ausgeschieden hatten, bedeckte mit einer geschliffenen, gut schliessenden Glasplatte und liess über Nacht bei Winterkälte stehen. Am nächsten Morgen fand ich eine reichliche Ausscheidung nadelförmiger Krystalle vor, welche sich zum Theile in mässig harten dicken Krusten zum Theile in rosettenförmigen Aggregaten angesetzt hatten.

Nach dem Abgiessen der Mutterlauge wurden diese Krystalle rasch mit dem Pistille zerdrückt, abgesaugt und mehrere Male zwischen feiner Leinwand scharf abgepresst. Aus der Mutterlauge liessen sich durch Einengen und Wiederholung der beschriebenen Operationen noch weitere Mengen dieser Substanz gewinnen, bis schliesslich eine gewisse Menge Lösung verblieb, aus welcher

keine Krystalle erhalten werden konnten. Von dem gewonnenen Producte wurde der grössere Theil aus dicklicher Chloroformlösung unter Ätherzusatz und Einwerfen von Krystallen noch zweimal umkrystallisirt und in diesem Zustande in gut schliessenden Stöpselgläsern an einem dunklen Orte zu weiterem Gebrauche aufbewahrt. Ein kleinerer Theil wurde noch viermal blos aus Chloroform umkrystallisirt, wobei die Lösung jedesmal durch Abdestilliren eines Theiles des zum Auflösen verwendeten Chloroforms bis zur dicklichen Consistenz concentrirt, durch Einwerfen von Krystallen zur Krystallisation angeregt und längere Zeit unterhalb 0° gehalten werden musste. Dabei nahm die Menge der festen Substanz wegen der ausserordentlich grossen Löslichkeit derselben in reinem Chloroform von einer Ausscheidung zur anderen stark ab.

Die Analysen I und II einerseits, III und IV anderseits, wurden an Producten zweier verschiedener Darstellungen ausgeführt.

Diese zweite Colchicinpartie verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Dr. J. Schorm, dem ich dafür an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche. Ich erhielt es zum Theile als braune Chloroformlösung, zum Theile in Form hübscher, aber gefärbter Krystallaggregate, konnte es jedoch durch das geschilderte Verfahren ohne jede Schwierigkeit in den für die Analyse erforderlichen Zustand von Reinheit bringen.

Die Analyse und das zu beschreibende Verhalten des Körpers zeigten bald, dass in den aus Chloroform ausgeschiedenen Krystallen nicht etwa krystallisirtes Colchicin selbst vorlag, sondern eine Verbindung von Colchicin mit Chloroform nach constanten Verhältnissen.

Nimmt man für Colchicin die im Folgenden begründete Zusammensetzung $C_{22}H_{25}NO_6$, so führen die Analysen der Chloroformverbindung zur Formel $C_{22}H_{25}NO_6 . 2CHCl_3$.

Die Analysen sind an Krystallen ausgeführt, welche bloss durch mehrmaliges scharfes Abpressen getrocknet waren. Es wurde darauf gesehen, dass zwischen Darstellung und Analyse ein möglichst kurzer Zeitraum verfloss. Die Substanz war immer aschefrei.

I. 0·467 Grm. Substanz lieferten mit chlorfreiem Kalk geglüht 0·5951 Grm. AgCl, entsprechend 0·1472 Grm. Cl.

II. 0·3399 Grm. Substanz lieferten nach Kopfer's Methode verbrannt 0·5662 Grm. CO_2 und 0·1238 Grm. H_2O, entsprechend 0·15442 Grm. und 0·0137 Grm. H.

III. 0·4381 Grm. Substanz lieferten mit Kalk geglüht 0·5680 Grm. AgCl, entsprechend 0·1405 Grm. Cl.

IV. 0·2046 Grm. Substanz lieferten nach Kopfer verbrannt 0·3403 Grm. CO_2 und 0·0802 Grm. H_2O, entsprechend 0·09282 Grm. C und 0·00891 Grm. H.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{22}H_{25}NO_6.2CHCl_3$
	I	II	III	IV	
C......	—	45·44	—	45·36	45·15
H......	—	4·05	—	4·36	4·24
Cl......	31·53	—	32·07	—	33·35

Wenn auch die vorstehenden Analysenergebnisse vollständig genügend scheinen, um die Constanz der Zusammensetzung der Verbindung und mit Hilfe der mit grösserer Sicherheit ermittelten Formel des Colchicins auch das molekulare Verhältniss zwischen diesem und dem damit verbundenen Chloroform erkennen zu lassen, habe ich dennoch Veranlassung, dieselben eingehender zu discutiren.

Die Chlorzahlen weichen untereinander nur um ein Geringes mehr ab, als die Genauigkeit der Methode gestattet, aber um 1·2%, beziehungsweise 1·7% vom theoretischen Chlorgehalte. Dies erklärt sich dadurch, dass die Substanz durch eine Art von Verwitterungsprocess einen Theil des gebundenen Chloroforms leicht verliert, was trotz der angewandten Vorsicht nicht ganz verhütet werden konnte. Ein solcher Verlust muss die Chlorzahl herabdrücken, die Zahlen für Kohlenstoff aber und Wasserstoff erhöhen. Der Chlorgehalt ist nun thatsächlich niedriger, der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt aber nicht um den entsprechenden Betrag höher gefunden worden, als der berechnete. Aus dem Durchschnitte der Chlorgehalte lässt sich berechnen, dass — die Richtigkeit

der Formel $C_{22}H_{25}NO_6.2CHCl_3$ vorausgesetzt — 100 Theile der Substanz 1·7 Theile Chloroform verloren haben. Diesem Verluste entspricht eine Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes auf 46·1% und des Wasserstoffgehaltes auf 4·7%. Meine Analysen ergeben aber im Mittel um 0·7%, beziehungsweise 0·5% niedrigere Zahlen. Der Grund davon liegt in der Anwendung der Kopfer'schen Verbrennungsmethode, welche, wie ich leider erst sehr viel später bemerkt habe, beim Colchicin und den ihm nahe stehenden Substanzen durchwegs zu niedrige Werthe für Kohlenstoff und Wasserstoff liefert. Die Differenz zwischen den nach Kopfer erlangten Zahlen und denjenigen, die aus Verbrennungen mit Bleichromat resultirten, war bei den zahlreichen Bestimmungen, die ich im Verlaufe dieser Untersuchung nach beiden Methoden ausgeführt habe, niemals grösser als 2·1% für den Kohlenstoff und 1% für den Wasserstoff.

Als ich diese unliebsame Entdeckung bezüglich der Kopfer'schen Methode gemacht hatte, war bereits die wärmere Jahreszeit eingetreten und deshalb an eine sofortige Neudarstellung der Chloroformverbindung gar nicht zu denken. Indess soll sie im nächsten Winter wieder vorgenommen werden.

Die Bildung der Chloroformverbindung ist von Wärmeentwickelung begleitet. Als 7 Grm. trockenes Colchicin in 29 Grm. trockenem reinem Chloroform gelöst wurden, stieg die Temperatur von 17° auf 27° C.

Die Verbindung krystallisirt in schwach gelblich gefärbten, nadelförmigen Krystallen, welche, in der Mutterlauge klar und durchsichtig, an der Luft bald opak, perlmutterglänzend werden. Sie riecht, frisch bereitet und auch längere Zeit nachher, nach Chloroform, auch wenn sie noch so sorgfältig und wiederholt abgepresst worden ist. Schon daraus ist zu entnehmen, dass sie leicht Chloroform verliert. In der That nahm der Chlorgehalt eines Präparates, das ich längere Zeit zwischen Filtrirpapier an der Luft liegen liess, und von Zeit zu Zeit analysirte, continuirlich ab. Es enthielt frisch bereitet 32·19% Cl, nach zwei Tagen 20·82%, nach acht Wochen 12·42%. Ein Theil des Chloroforms wird nichtsdestoweniger sehr hartnäckig zurückgehalten. In einer Probe konnte ich nach 36stündigem Erhitzen

auf 100° noch immer Chlor in nicht unbeträchtlicher Menge nachweisen und in einer schlecht schliessenden Pappschachtel über zwei Jahre gelegene Substanz war noch immer stark chlorhaltig.

Dieses Verhalten der Verbindung macht es mehr als wahrscheinlich, dass das von Paschkis analysirte Colchicin noch Chloroform enthielt. Seine aus diesen Analysen abgeleitete Colchicinformel kann demnach schon aus diesem Grunde nicht richtig sein.

Die Fähigkeit des Colchicins sich mit Chloroform zu verbinden und einen Theil davon fest zurückzuhalten, scheint indess auch von anderer Seite übersehen worden zu sein. Auf Houdè's Irrthum habe ich bereits in der Einleitung aufmerksam gemacht. Aus einem von Merk in Darmstadt bezogenen „reinem Colchicin" konnte ich eine nicht unbeträchtliche Menge von Chloroform abscheiden.

Während es schwer ist, der trockenen Verbindung durch blosses Erhitzen das Chloroform ganz zu entziehen, gelingt dies ausnehmend leicht durch die Einwirkung von Wasser. In Wasser von gewöhnlicher Temperatur scheint sich die Verbindung nur wenig zu lösen. Immerhin färbt es sich gelblich und gibt die charakteristischen Colchicinreactionen. Dies stimmt mit der Angabe Houdè's überein, dass sich sein „krystallisirtes Colchicin" in Wasser schwieriger löse als gewöhnliches. Selbst diese geringe Löslichkeit scheint nur die Folge einer durch das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch langsam, bewirkten Zersetzung in Colchicin und abdunstendes Chloroform zu sein. Dass das Wasser so wirkt, ist daraus zu entnehmen, dass kleinere Mengen der Chloroformverbindung das Chloroform ganz verlieren, wenn man mehrere Male im Vacuum Wasser darüber verdunsten lässt. Bei weitem rascher erfolgt die Zerlegung in der Hitze. Werden die Krystalle mit Wasser erwärmt, so schmelzen sie schon unterhalb 50° zu einem schweren, gelben Öle. Erhält man mehrere Minuten im Kochen, so entweicht das Chloroform vollständig. War nicht zu wenig Wasser genommen worden, so tritt schon beim Kochen vollkommene Lösung ein. Bei Anwendung von wenig Wasser behält die Flüssigkeit in der Hitze das Aussehen einer Emulsion, beim Erkalten wird sie

homogen und klar, wenn das Kochen genügend lange fortgesetzt worden war. In beiden Fällen ist der Abdampfrückstand der erhaltenen Lösung vollkommen chlorfrei.

Die Krystalle der Chloroformverbindung lassen beim Reiben oder Zerdrücken im Dunkeln ein auffallend helles, bläulichweisses Licht wahrnehmen. Besonders schön ist diese Erscheinung, wenn man die Substanz vermittels eines Glasstabes an die Wand eines durchsichtigen Glasgefässes andrückt und reibt. Es genügt aber auch schon das Umkehren eines mit der Verbindung nicht ganz gefüllten Stöpselglases, um das Leuchten hervorzurufen. Schüttelt man kräftig, so erscheint das Glas von dem bläulichen Lichte ganz erfüllt. Bei den anderen in dieser Abhandlung beschriebenen Colchicinpräparaten — Colchicin mit inbegriffen — konnte ich Ähnliches nicht bemerken.

Ich erhielt aus 100 Kilogr. Samen 280 Grm. schon ziemlich reines chloroformhältiges Colchicin.[1]

Colchicin. Um aus der Chloroformverbindung das Colchicin selbst zu gewinnen, wurde das Verhalten derselben zu kochendem Wasser benützt. Die zu verarbeitende Menge wurde in einen Kochkolben gebracht, dieser schief gestellt und durch ein entsprechend gebogenes Glasrohr Wasserdampf eingeblasen, derart, dass die sich bildende Flüssigkeit durch den Dampf in fortwährender Bewegung erhalten wurde. Nach kurzer Zeit war alles Chloroform verjagt. Nach dem Erkalten und Umschütteln stellte der Kolbeninhalt eine dicke, hellgelbe, vollkommen klare Lösung von Colchicin in wenig Wasser dar. Daraus wurde das Colchicin durch vollständiges Abdampfen im Vacuum auf flachen Schalen gewonnen, aus denen der gummiartige Rückstand leicht herausgekratzt werden konnte.

Für die Analyse wurde das zerriebene Colchicin bei 100° getrocknet, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass im Vacuum gewichtsconstant geworbene Substanz weder beim Erhitzen auf 100°, noch weiterhin auf 130° einen Gewichtsverlust erlitt. Ich habe bei keiner Darstellung von Colchicin, welches für die Analyse bestimmt war, versäumt, mich zu überzeugen, ob das Präparat chlorfrei war.

[1] In bereits theilweise verwittertem Zustande gewogen.

Auch zur Analyse des Colchicins hatte ich anfänglich die anscheinend so bequeme und in zahlreichen Fällen bereits erprobte Kopfer'sche Methode angewendet. Diese Bestimmungen lieferten mir bei Präparaten, die aus verschieden oft umkrystallisirter Chloroformverbindung gewonnen waren, bei Colchicin von drei verschiedenen Darstellungen, endlich bei solchem, zu dessen Reinigung die mit steigender Temperatur abnehmende Löslichkeit des Alkaloids in Wasser gedient hatte, Zahlen die untereinander gut übereinstimmten. In fünf Fällen variirte der gefundene Kohlenstoff zwischen 64·24% und 64·57% und blos zweimal erreichte er den Betrag von 64·90%. Die Wasserstoffzahlen bewegten sich zwischen 5·71% und 6·03%. Da diese Werthe sich von den Hübler'schen Mittelzahlen 64·4% und 6·1% nicht sehr entfernen, denen ich aus bereits angegebenen Gründen das grösste Vertrauen entgegenbrachte, hätte ich eigentlich keinen triftigen Grund gehabt, diesen nach Kopfer ausgeführten Analysen zu misstrauen. Im weiteren Verlaufe der Untersuchung stellten sich jedoch zwischen der so ermittelten Zusammensetzung des Alkaloids und der seiner Umwandlungsproducte, zu deren Analyse dieselbe Methode gedient hatte, anscheinend unlösbare Widersprüche heraus. Ich sah mich daher genöthigt, die Analysen durch unbedingt verlässliche, wenn auch weniger bequeme Verfahrungsarten zu controliren. Die Verbrennungen mit Kupferoxyd lieferten ein ähnliches Resultat wie die Kopfer'schen. Nur wenn ich eine besonders lange Kupferoxydschichte anwandte und die Verbrennung sehr langsam vor sich gehen liess, erhielt ich höhere Zahlen. Diese letzteren stimmten gut mit denen überein, die ich erhielt, als ich mit gekörntem Bleichromat in beiderseits offenen Röhren anfangs in Luft, im späteren Verlaufe der Operation in Sauerstoff verbrannte. Das angewandte Bleichromat war vorerst im Sauerstoffstrome so lange geglüht worden, bis eine Blindverbrennung keine Gewichtszunahme des Kaliapparates ergab. Unter den zuletzt angegebenen Bedingungen konnten die Analysen ohne Schwierigkeiten ausgeführt werden. Ich habe mich daher dieser Methode bei der weiteren Untersuchung des Colchicins fast ausschliesslich bedient und nur hie und da eine Verbrennung vermittels Kupferoxyd eingeschoben. Die berührten Widersprüche verschwanden nun vollkommen.

Die Stickstoffbestimmungen wurden zum Theile nach Kjeldahl's Methode ausgeführt, deren Anwendbarkeit in diesem speciellen Falle durch Controlbestimmungen nach Dumas erwiesen wurde. Auch bei den Bestimmungen nach Dumas erwies sich eine lange Kupferoxydschichte und langsames Verbrennen als unbedingt nöthig. Anderenfalls enthielt der Stickstoff ein brennbares Gas und das Resultat fiel beträchtlich zu hoch aus. Liess ich diese Vorsicht nicht ausser Acht, so stimmten die Dumas'schen Zahlen mit den Kjeldahl'schen befriedigend überein.

In der nachfolgenden Zusammenstellung der Analysen des Colchicins bezeichnet I ein Colchicin aus dreimal, II solches aus fünfmal umkrystallisirter Chloroformverbindung; III ist ein von Merk in Darmstadt bezogenes Präparat, das von mir durch das Chloroformverfahren gereinigt wurde. Die Art der Darstellung dieses Merk'schen Colchicins ist mir nicht bekannt. Indess deutet die von mir darin vorgefundene Verunreinigung mit Chloroform an, dass dieses bei der Präparation irgend eine Rolle spielte. Es löste sich übrigens vor der Reinigung nicht klar in Wasser und gab eine schwache grüne Eisenreaction, die reinem Colchicin nicht zukömmt.

Die analysirten Proben hinterliessen in keinem Falle eine wägbare Menge Asche.

I. 0·1593 Grm. trockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·3876 Grm. CO_2 und 0·0948 Grm. H_2O, entsprechend 0·10571 Grm. C und 0·01053 Grm. H.

II. *a)* 0·2105 Grm. trockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·5088 Grm. CO_2 und 0·122 Grm. H_2O, entsprechend 0·13876 Grm. C und 0·01356 Grm. H.

II. *b)* 0·1981 Grm. trockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·4789 Grm. CO_2 und 0·1153 Grm. H_2O, entsprechend 0·13061 Grm. C. und 0·01281 Grm. H.

II. *c)* 0·6219 Grm. trockener Substanz lieferten nach Dumas verbrannt 20 CC. feuchten Stickstoffs von 22° C. bei einem Barometerstande von 748^{mm}, abgelesen bei 22° C. auf Messingscala, entsprechend einem reducirten Volum von 17·68 CC. N = 0·0222 Grm. N.

II. *d)* 0.3298 Grm. trockener Substanz lieferten nach Dumas verbrannt 11 CC. feuchten Stickstoffs bei 22·3° C. und einem Barometerstande von 743·7^{mm}, abgelesen bei 25° C. auf Messingscala, entsprechend einem reducirten Volum von 9·64 CC. N = 0·0120 Grm. N.

II. *e)* 0·914 Grm. trockener Substanz, nach Kjeldahl analysirt, verbrauchten 6·7 CC. Salzsäurelösung vom Titre 0·00497 Grm. N; die durch einen Blindversuch gefundene Correctur für den Ammoniakgehalt der Materialien betrug 0·002 Grm. N; demnach enthielt die Substanz 0·0313 Grm. N.

II. *f)* 1·0382 Grm. trockener Substanz, nach Kjeldahl analysirt, verbrauchten 7·5 CC. Salzsäurelösung vom Titre 0.00497 Grm. N; die Correctur für den Ammoniakgehalt der Materialien betrug 0·002 Grm. N; demnach enthielt die Substanz 0·0353 Grm. N.

III. 0·214 Grm. trockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·5179 Grm. CO_2 und 0·12528 Grm. H_2O, entsprechend 0·14125 Grm. C und 0·01392 Grm. H.

In 100 Theilen:

	Gefunden								
	I	II*a*	II*b*	II*c*	II*d*	II*e*	II*f*	III	Mittel
C.....	66·36	65·92	65·93	—	—	—	—	66·00	66·05
H.....	6·61	6·44	6.47	—	—	—	—	6·50	6·57
N.....	—	—	—	3·57	3·64	3·42	3·40	—	3·50

	Berechnet für $C_{22}H_{25}NO_6$
C ...	66·15
H ...	6·28
N ...	3·52
O ...	24·05

Wenn mich nun auch die mitgetheilten Analysenergebnisse bereits vollauf berechtigten für das Colchicin die Formel $C_{22}H_{25}NO_6$ anzunehmen, habe ich doch, um an Sicherheit für meine Annahme zu gewinnen und einen weiteren Beweis für die Einheitlichkeit des nach dem Chloroformverfahren dargestellten

Colchicins zu erhalten, versucht einen Theil des mit I bezeichneten Colchicins nach einem anderen Verfahren in Fractionen zu zerlegen, um dieselben in Zusammensetzung und Eigenschaften miteinander zu vergleichen. Die Grundlage dieses neuen Verfahrens bildet die Beobachtung, dass concentrirtere wässerige Colchicinlösungen beim Erwärmen einen Theil der gelösten Substanz fallen lassen.

100 CC. 16procentiger Colchicinlösung wurden in einem eprouvettenartig geformten Gefässe im Wasserbade allmälig erhitzt. Bei 62° wurde die vorher ganz klare, hellgelbe Flüssigkeit trübe, und es schied sich allmälig am Boden des Gefässes ein schweres, gelbes, stark lichtbrechendes Öl von dicklicher Consistenz ab. Da mir bei einem Vorversuche das Minimum der Löslichkeit zwischen 80° und 85° C. zu liegen schien, liess ich die Temperatur des Wasserbades bis auf 82° steigen und eine Stunde etwa auf diesem Punkte verharren. Die beiden Schichten liessen sich nun gut voneinander trennen. Die obere wässerige enthielt noch 12 Procent Colchicin, das Öl aber 55 Procent. Diese Ausscheidung, durch Trocknen im Vacuum zuletzt bei 100° vom Wasser befreit, lieferte das zur Analyse IV*a* verwendete Colchicin. Indem von der Mutterlauge der ersten Fraction im Vacuum ein Theil des Wassers abdestillirt und der Rest abermals auf 82° C. erwärmt wurde, erhielt ich eine zweite und in genau derselben Weise noch drei weitere Fractionen und circa 5 CC. Mutterlauge von der letzten Ausscheidung. Die Analyse der fünften Fraction ist unter IV*b* und IV*c* mitgetheilt.

Weder in den Eigenschaften noch in der Zusammensetzung konnte ein Unterschied zwischen der ersten und letzten Fraction wahrgenommen werden.

IV*a*. 0·2365 Grm. trockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·5713 Grm. CO_2 und 0·1363 Grm. H_2O, entsprechend 0·15581 Grm. C und 0·015144 Grm. H.

IV*b*. 0·2572 Grm. trockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·6219 Grm. CO_2 und 0·1528 Grm. H_2O, entsprechend 0·16961 Grm. C und 0·016978 Grm. H.

IV*c*. 0·2893 Grm. trockener Substanz lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0·6976 Grm. CO_2 und 0·172 Gr. H_2O, entsprechend 0·1903 Grm. C und 0·01911 Grm. H.

In 100 Theilen:

	IV*a*	IV*b*	IV*c*
C....	65·86	65·95	65·79
H....	6·40	6·60	6·61

Es stimmt demnach die Zusammensetzung der am weitesten auseinanderliegenden Fractionen nicht bloss untereinander überein, sondern auch mit der des Präparates, aus dem sie erhalten worden waren.

Die von mir bei der Analyse des Colchicins erhaltenen Werthe weichen von allen durch andere Autoren gefundenen erheblich ab. Am nächsten kommen sie noch den von Hübler angegebenen. Zum Vergleiche lasse ich die von anderen gefundenen Mittelzahlen hier folgen:

	Baumeister	Aschoff	Hübler	Hertel	Paschkis
C...	54·97	55·2	64.4	59·91	61·29
H...	7·45	6·2	6·1	6·66	6·60
N...	13·00	2·8	4·6	4·04	4·61

Ich habe bereits in der Einleitung bemerkt, dass ich bloss Hübler's Colchicin für eine reine Substanz halte. Wenn seine Analysen von den meinigen nicht unbeträchtlich abweichen, so kann der Grund nur in den angedeuteten Schwierigkeiten gefunden werden, die sich der Analyse der Substanz entgegenstellen, von Hübler aber übersehen worden sein müssen. In Bezug auf fast alle anderen Stücke stimmen meine Beobachtungen über das Colchicin mit denen Hübler's überein.

Ich erhielt das Colchicin immer nur als eine gummiartige rissige Masse, in kaltem Wasser langsam, aber in jedem Verhältnisse löslich. Die sehr concentrirten Lösungen sind honig- bis syrupdick. Aber auch eine bloss 16procentige Lösung zeigt bereits merkliche Viscosität. In warmem Wasser löst es sich weniger als in kaltem. Bei 82° enthält die gesättigte Lösung bloss circa 12 Procent der Substanz. Werden concentrirtere Lösungen erwärmt, so scheidet sich ein Theil des Colchicins als Öl aus. Beim Erkalten verschwindet die scharfe Grenze zwischen der öligen und wässerigen Schichte, und das ganze sieht sich nun so an, als ob eine sehr concentrirte Lösung mit einer verdünnteren

überschichtet worden wäre. Beim Schütteln wird die erkaltete Flüssigkeit wieder homogen. Das in der Wärme ausgeschiedene ölige Colchicin enthält circa 45 Procent Wasser. Alkohol und Chloroform lösen das Alkaoid ausnehmend leicht und in jedem Verhältnisse, alkoholfreier, trockener Äther fast gar nicht, Benzol in der Kälte kaum, reichlicher in der Hitze. Beim Erkalten der heissen Benzollösung scheidet sich die gelöste Substanz wieder amorph aus.

Mein Colchicin besass eine auch in compacten Stücken hellgelbe Farbe und lieferte ein gelblich weisses Pulver, viel heller von Farbe als Schwefel. Am Lichte färbte es sich dunkler. Vor Licht geschützt veränderte es sich auch nach Jahren nicht. Es war leicht zerreiblich und wurde beim Reiben stark elektrisch.

Eine Probe, welche vorher getrocknet worden war, indem ich durch das mit Substanz gefüllte auf 110° erhitzte Röhrchen einen langsamen Strom getrockneter Luft hindurchstreichen liess, schmolz in geschlossener Capillare bei 143—147°. Der Schmelzpunkt liess sich nicht schärfer bestimmen, da die Substanz allmälig erweichte. Weniger sorgfältig getrocknetes Colchicin schmolz bei 140—145° C. Nach Hübler erweicht die Verbindung schon bei 130° und schmilzt bei 140°.

Von einem eigenthümlich widerlichen Geruche, wie ihn Paschkis am Colchicin bemerkt haben will, konnte ich an reinen Präparaten nichts wahrnehmen. Sie rochen in trockenem Zustande kaum, in feuchtem beim Erwärmen eben merklich aromatisch, etwa heuartig. Rohes Colchicin allerdings verbreitet beim Erwärmen seiner Lösung einen penetranten unangenehmen Geruch. Das Colchicin schmeckt intensiv bitter.

Durch die stärkeren Mineralsäuren werden Colchicinlösungen intensiv und rein gelb gefärbt. Die Färbung tritt auch noch bei sehr grosser Verdünnung deutlich hervor.

Eine ähnliche, aber nicht so empfindliche Gelbfärbung bewirken die verdünnten Lösungen der Alkalihydroxyde, während die concentrirten einen gelblichen harzigen Niederschlag hervorrufen.

Das Colchicin scheint durch viele leicht lösliche Metallverbindungen aus seinen concentrirteren Lösungen „ausgesalzen“

zu werden. Ich glaube nicht zu irren, wenn ich die amorphen Fällungen, die man z. B. auf Zusatz von gesättigten Lösungen der Alkalicarbonate, Alkaliacetate, leicht löslicher Nitrate, Kupferchlorid, Zinkchlorid und Cadmiumsulfat erhält, und die sich auf Zusatz von Wasser leicht wieder lösen, von diesem Gesichtspunkte aus auffasse.

Zum Vergleiche mit den Angaben Anderer habe ich das Verhalten des Colchicins an den üblichen Alkaloid-Reagentien geprüft.

Concentrirte Salpetersäure löste dasselbe mit violetter Farbe, die allmälig in Gelb überging; überschüssige Natronlauge bewirkte sodann rothgelbe Färbung.

Concentrirte, mit einer Spur Salpetersäure oder eines festen Nitrates vesetzte Schwefelsäure löste ein Körnchen Colchicin vorerst mit gelbgrüner Farbe, die durch Grün, Blaugrün, Blau, Violett, Weinroth in Gelb überging, worauf überschüssige Natronlauge zur verdünnten Flüssigkeit hinzugesetzt, eine haltbare, schön rothe Färbung bewirkte.

Festes Alkaloid gab mit concentrirter Schwefelsäure eine gelbe Lösung, die beim Erhitzen roth wurde.

Bromwasser rief sowohl in neutraler als auch in saurer Lösung einen gelblichen, Jodjodkalium nur in saurer einen braunen Niederschlag hervor. Beide Füllungen entstehen noch bei sehr starker Verdünnung.

Eisenchlorid bewirkte in neutraler oder in der mit Salzsäure versetzten Lösung keinerlei Veränderung. Wurde jedoch die salzsaure Lösung nach Zusatz von Eisenchlorid einige Minuten lang gekocht, so färbte sie sich je nach der Concentration grün bis undurchsichtig schwarzgrün. Die Färbung wurde während des Erkaltens dunkler. Als nach dem Erkalten mit Chloroform geschüttelt wurde, färbte sich dasselbe je nach seiner Menge und der Intensität der vorherigen Grünfärbung bräunlich, granatroth oder selbst undurchsichtig dunkel. Die darüber stehende Flüssigkeit wurde bedeutend heller, aber niemals ganz entfärbt. In dieser Form ist die Reaction äusserst empfindlich und gleichzeitig sehr charakteristisch. Sie gehört eigentlich nicht dem Colchicin an, sondern den Substanzen — Colchicein und anderen — die daraus beim Kochen mit Säuren entstehen.

Quecksilberchlorid bewirkte in neutraler Lösung bloss eine Trübung, in der mit Salzsäure angesäuerten einen starken citronengelben Niederschlag auch bei grosser Verdünnung.

Platinchlorid rief in reiner Colchicinlösung unter keinen Umständen eine Veränderung hervor.

Auf Zusatz von schwach salzsaurer Colchicinlösung zu überschüssiger Goldchloridlösung wurde eine lebhaft gelbe, anfangs amorphe, später krystallinische Verbindung gefällt, die unter dem Mikroskope in Form büschelig oder warzig vereinigter Nädelchen gesehen wurde. In Alkohol war sie leicht löslich. Beim Kochen mit Wasser schied sich unter theilweiser Lösung Gold aus.

Cadmiumjodid bewirkte einen gelblichweissen Niederschlag in neutraler, einen lebhaft citronengelben in schwach saurer Lösung, Kaliumwismutjodid eine rothe bis rothgelbe Fällung in saurer, Kaliumquecksilberchlorid eine gelbe in saurer Lösung. In neutraler Lösung bewirkte das letzte Reagens keinen Niederschlag. Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure gaben gelbe Niederschläge in salzsaurer Lösung, bloss letztere auch in neutraler.

Kaliumchromat und Kaliumbichromat liessen die Colchicinlösung klar, ein Gemisch von Kaliumchromat und Schwefelsäure aber rief eine amorphe, schmutzig-orangegelbe Fällung hervor.

Gerbsäure fällte aus neutraler und salzsaurer Lösung des Alkaloids auch in grosser Verdünnung einen weissen Niederschlag.

Pikrinsäure liess neutrale und saure Colchicinlösung unverändert.

Wässerige Phenollösung rief eine starke milchige Trübung hervor; nach einiger Zeit schieden sich gelbe harzige Tröpfchen ab. Diese Reaction ist ziemlich empfindlich.

Das Colchicin ist entgegen allen älteren Angaben optisch activ. Es lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab. Eine eingehendere Untersuchung der optischen Eigenschaften des Colchicins und seiner Derivate möchte ich mir noch vorbehalten.

Colchicingoldchlorid. Die Untersuchung der bereits kurz erwähnten Goldverbindung des Colchicins hat das Ergebniss der Analysen des freien Alkaloids bestätigt und zugleich indirect gezeigt, dass dem Colchicin die Fähigkeit zukomme, sich

mit Chlorwasserstoffsäure zu einem Salze zu verbinden. Es unterscheidet sich in dieser Richtung von anderen Alkaloiden nur insofern, als der basische Charakter in ihm nur in sehr abgeschwächtem Grade hervortritt.

Um das Goldsalz darzustellen, wurde zu überschüssiger Goldchloridlösung unter fortwährendem Rühren mit wenig Salzsäure versetzte Colchicinlösung eingetropft, der entstandene Niederschlag nach 5—10 Minuten abgesaugt, mit Wasser gewaschen, auf eine Thonplatte gestrichen und schliesslich für die Analyse neben Kalk und Schwefelsäure im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz stehen gelassen. In diesem Zustande war die Verbindung wasserfrei.

Die Proben, welche zu den unter I, II und III angeführten Analysen dienten, waren aus Colchicin dargestellt, das gelegentlich der Analysen des freien Alkaloids mit denselben Ziffern bezeichnet worden ist.

I. 0·2149 Grm. trockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·2818 Grm. CO_2 und 0·0718 Grm. H_2O, entsprechend 0.07679 Grm. C und 0·00798 Grm. H, ausserdem 0·0567 Grm. Au.

II *a*. 0·1719 Grm. trockener Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0·0454 Grm. Gold.

II *b*. 0·1916 Grm. trockener Substanz verbrauchten mit chlorfreiem Kalk geglüht und nach Volhard titrirt 10·8 CC. Silberlösung vom Titre 0·003431 Grm. Cl, entsprechend 0·037055 Grm. Cl.

III. 0·1491 Grm. trockener Substanz hinterliessen beim Glühen 0·0397 Grm. Gold.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{22}H_{25}NO_6.HCl.AuCl_3$
	I	II *a*	II *b*	III	
C	35·77	—	—	—	35·74
H.....	3·71	—	—	—	3·54
Cl	—	—	19·34	—	19·20
Au....	26·40	26·41	—	26·63	26·62

Aus den Goldbestimmungen lässt sich für die Verbindung als Minimalwerth des Molekulargewichtes die Zahl 741 berechnen,

für das freie Colchicin 402·3. Die auf die Formel $C_2H_{25}NO_6$ gegründete Rechnung verlangt die Zahlen 736·8, beziehungsweise 398·1.

Es scheint indess noch eine zweite Goldverbindung zu existiren. Man erhält sie, wenn man zu einem Überschuss von schwach salzsaurer Colchicinlösung Goldchlorid hinzufügt.

Eine schwach salzsaure Lösung von reinem Colchicin wurde mit einem Viertel jener Menge Goldchlorid versetzt, die zur Bildung des vorbeschriebenen normalen Salzes nöthig gewesen wäre. Dadurch wurde ein weicher, dunkel orangefarbiger Niederschlag gefällt, welcher allmälig erhärtete, ohne jedoch krystallinisch zu werden. Er enthielt 48·5% C, 4·92% H und 15·57% Au. Seine Zusammensetzung entsprach nur in sehr grober Annäherung der Formel $(C_{22}H_{25}NO_6HCl)_2AuCl_3$, welche 45% C, 4·44% H und 15·86% Au verlangt. Ich bin dieser Sache vorläufig nicht weiter nachgegangen.

Die Existenz zweier derartig zusammengesetzter Goldsalze kann auf verschiedene Weise gedeutet werden. Entweder kommt dem Colchicin die Formel $C_{44}H_{50}N_2O_{12}$ zu, und sein Chlorhydrat $C_{44}H_{50}N_2O_{12}.2HCl$ ist im Stande sich mit einem Molekül Goldchlorid zum amorphen Salze zu vereinigen, mit zweien zur normalen krystallisirten Doppelverbindung, oder das amorphe Colchicingoldchlorid ist eine Verbindung von einem Molekül normalem Goldsalze mit einem Moleküle Colchicinchlorhydrat, in welchem Falle dem Colchicin die Formel $C_{22}H_{25}NO_6$ erhalten bliebe. Die Frage muss vorläufig offen bleiben, bis andere Beobachtungen gestatten, eine Entscheidung zu treffen. Der Einfachheit halber will ich vorläufig das kleinere Molekulargewicht als das richtige annehmen.

Colchicein. Zur Darstellung von Colchicein wurde reines Colchicin in der 60fachen Menge Wasser gelöst, dem 0·2 Procent concentrirter Schwefelsäure oder ein Procent Salzsäure von der Dichte 1·15 hinzugesetzt war und auf dem Sandbade zum Kochen erhitzt. In den Fällen, wo es mir auch um die Gewinnung der flüchtigen Producte zu thun war, war der Kolben mit einem abwärts gerichteten Kühler verbunden. Nachdem die schön gelbe, klare Lösung 1½—2 Stunden ruhig gekocht hatte, trat plötzlich Stossen ein, so dass das Feuer entfernt werden musste; die

Flüssigkeit erfüllte sich nun fast momentan mit einer reichlichen Menge weisser Nädelchen reinen Colchiceins. Mitunter schied sich die Verbindung auch in Form öliger Tröpfchen aus. Dann genügte das Hineinwerfen einer Spur krystallisirten Productes, um in kürzester Zeit die Ausscheidung in ein Haufwerk von Krystallnadeln umzuwandeln. Der Kolben wurde mit kaltem Wasser abgekühlt, der Krystallbrei an der Pumpe abgesaugt und bis zum Verschwinden der Schwefelsäure- oder Salzsäurereaction mit Wasser gewaschen. Bei Anwendung von reinem Colchicin war das Product sofort vollkommen rein; es änderte seine Zusammensetzung und Eigenschaften auch durch vielfaches Umkrystallisiren nicht. Durch Eindampfen, beziehungsweise durch Einengen vermittelst Destillation konnte noch eine zweite und dritte Ausscheidung von Colchicein gewonnen werden. Ein letzter kleiner Rest, der aber bereits gefärbt war, wurde in den Fällen, wo es sich um die Gewinnung des ganzen gebildeten Colchiceins handelte, der zuletzt verbleibenden sauern Mutterlauge durch Chloroform entzogen.

Die Bildung eines dunklen Harzes, wie sie von mehreren Chemikern beobachtet worden ist, konnte ich, so oft reines Colchicin verarbeitet wurde, niemals, auch nicht in Spuren, bemerken. Das Harz entsteht demnach wirklich, wie ich vermuthungsweise schon früher ausgesprochen habe, aus einer fremden, in unvollkommen gereinigtem Colchicin enthaltenen Substanz.

Bei Verarbeitung von reinem Colchicin konnte ich wohl einen nicht eben starken eigenthümlichen Geruch wahrnehmen, aber durchaus keinen scharfen, stechenden. Wurde jedoch rohes oder unvollkommen gereinigtes Alkaloid mit verdünnten Säuren gekocht, dann trat ein höchst penetranter Geruch hervor, verschieden von dem, den die Lösung vor dem Säurezusatze beim Erwärmen gezeigt hatte.

Das Colchicein ist indess nicht das einzige Product der Einwirkung verdünnter Mineralsäuren auf Colchicin. In der überdestillirten Flüssigkeit konnte ich neben einer geringen Menge einer sauren Substanz, die der weiteren Einwirkung der Säure auf Colchicein ihre Entstehung verdankt, Methylalkohol nachweisen. In der Mutterlauge der letzten Colchicinausscheidung

verblieb nach dem Ausschütteln mit Chloroform eine nicht grosse Menge von Sulfaten, beziehungsweise von Chlorhydraten einer oder zweier neuer Verbindungen von ausgesprochen basischem Charakter zurück, deren Entstehung mit der flüchtigen Säure zusammenhängt. Wurde mit Chlorwasserstoffsäure gearbeitet, dann konnten die Chlorhydrate als gummiartiger Abdampfrückstand, der sich im Wasser mit intensiv gelber Farbe vollkommen löste, erhalten werden. Es ist dies dieselbe Substanz, von der ich früher[1] vermuthet habe, dass sie Hertel als chlorfrei analysirt hat. Mit diesen Substanzen, welche aus einer weiteren Veränderung des Colchiceins hervorgehen, will ich mich indess erst in einer binnen Kurzem zu veröffentlichenden Abhandlung beschäftigen.

Hier möchte ich bloss noch die Abscheidung und den Nachweis des Methylalkohols beschreiben. Nachdem bei der ersten Destillation und den nachfolgenden der Mutterlaugen der späteren Colchiceinausscheidungen zusammen etwa die Hälfte der ursprünglichen Flüssigkeitsmenge übergegangen war, wurde der Methylalkohol durch die bekannte systematische Reihe von Destillationen, zuletzt unter Zuhilfenahme von calcinirter Potasche abgeschieden. Er siedete getrocknet bei 63—67° C. Das daraus durch Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure erhaltene Jodür siedete constant bei 43—44° C., war demnach unzweifelhaft Methyljodür.

In einem Falle habe ich die Menge der einzelnen Producte zu bestimmen versucht. Ich erhielt aus 32·9 Grm. im Vacuum über Schwefelsäure gewichtsconstant gewordenen Colchicins 28·9 Grm. vacuumtrockenes Colchicein, 2 Grm. Gemisch der neuen Basen und 6·6 Grm. Methyljodür, entsprechend 1·5 Grm. Methylalkohol. Das Basengemisch war erhalten worden, indem die schwefelsaure mit Chloroform ausgeschüttelte Lösung mit Natriumcarbonat versetzt wurde, solange sich der entstehende Niederschlag noch vermehrte, worauf ich nach dem Eintrocknen der ganzen Masse im Vacuum mit absolutem, heissem Alkohol mehrmal extrahirte. Der nicht ganz aschefreie, vacuumtrockene Abdampfrückstand des alkoholischen Extractes wurde gewogen. Bei der Abscheidung des Methyljodürs waren seiner grossen

[1] Monatschr. f. Ch. 1883, 162.

Flüchtigkeit entsprechend beträchtliche Verluste nicht ausgeschlossen.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass lufttrockenes oder auch durch blosses Abpressen getrocknetes Colchicein im Vacuum bei Zimmertemperatur oder unter gewöhnlichem Drucke bei 100° seiner nicht grossen Hygroscopicität entsprechend einen bloss minimalen Gewichtsverlust erleidet, wurde die Substanz für die Analyse durch Trocknen bei 100° vorbereitet.

Mit I ist in nachfolgendem Colchicein bezeichnet, welches sich bei jener Darstellung, deren Ausbeute vorhin angegeben worden ist, zuerst ausgeschieden hatte und ohne weitere Reinigung analysirt wurde, mit II dasselbe Colchicein, jedoch fünfmal aus heissem Wasser umkrystallisirt, mit III Colchicein einer anderen Darstellung, welches nicht umkrystallisirt wurde. Die analysirten Proben waren aschefrei.

I *a*. 0·3057 Grm. trockener Substanz mit Bleichromat verbrannt, lieferten 0·7167 Grm. CO_2 und 0·1832 Grm. H_2O, entsprechend 0·19546 Grm. C und 0·020355 Grm. H.

I *b*. 0·1821 Grm. trockener Substanz mit Bleichromat verbrannt, lieferten 0·4275 Grm. CO_2 und 0·1031 Grm. H_2O, entsprechend 0·11659 Grm. C und 5·01146 Grm. H.

I *c*. 0·8548 Grm. trockener Substanz, nach Kjeldahl analysirt, verbrauchten 6·13 Grm. Salzsäurelösung vom Titre 0·00497 Grm. N. Die Correctur für den Ammoniakgehalt der Materialien betrug 0·002 Grm. N. Demnach enthielt die Substanz 0·02847 Grm. N.

II *a*. 0·9702 Grm. trockener Substanz, nach Kjeldahl analysirt, verbrauchten 7 Grm. Salzsäurelösung vom Titre 0·00497 Grm. N. Die Correctur für den Ammoniakgehalt der Materialien betrug 0·002 Grm. Demnach enthielt die Substanz 0·0328 Grm. N.

II *b*. 0·2705 Grm. trockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·633 Grm. CO_2 und 0·1551 Grm. H_2O, entsprechend 0·17263 Grm. C und 0·01723 Grm. H.

III. 0·215 Grm. trockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·5022 Grm. CO_2 und 0·1213 Grm. H_2O, entsprechend 0·01348 Grm. H und 0·13696 Grm. C.

In 100 Theilen:

	Gefunden						
	Ia	Ib	Ic	IIa	IIb	III	Mittel
C.....	63·94	64·03	—	—	63·82	63·71	63·88
H.....	6·65	6·29	—	—	6·37	6·27	6·39
N....	—	—	3·33	3·38	—	—	3·35

	Berechnet für $(C_{21}H_{23}NO_6)_2.H_2O$
C...	63·94
H...	6·15
N...	3·56
O...	26·35

Zum Vergleiche folgen die von anderen, bezüglich der Zusammensetzung des Colchiceins gemachten Angaben.

	Oberlin	Hübler	Hertel	Paschkis
C...	62·67	64·4	62·72	64·24
H...	6·56	6·1	6·62	6·39
N...	4·30	4·5	4·79	4·61

Das Colchicein verliert sein Krystallwasser erst zwischen 140—150°. Im Vacuum oder bei 100° C. bleibt sein Gewicht constant.

1·2805 Grm. bloss durch mehrmaliges scharfes Abpressen zwischen Papier getrocknetes Colchicein hatten nach sechsstündigem Erhitzen auf 100° bloss 0·0002 Grm. verloren, bis zur Gewichtsconstanz auf 140—150° erhitzt 0·0284 Grm. oder 2·20%.

0·3020 Grm. Colchicein einer anderen Darstellung verloren bei 150° C. 0·0072 Grm. oder 2·38%.

Demnach wurden im Mittel 2·29% H_2O gefunden, während die Formel $(C_{21}H_{23}NO_6)_2.H_2O$ 2·28% verlangt.

Das entwässerte Colchicein krystallisirt aus heissem Wasser wieder mit allen Eigenschaften des wasserhältigen.

Meine Beobachtungen stimmen mit den vorhandenen älteren Angaben bezüglich des Wassergehaltes des Colchiceins nur

theilweise. Paschkis fand, dass Colchicein bei 112° 2·39% an Gewicht verliere. Dies stimmt, abgesehen von der zu niedrig angegebenen Temperatur mit meinem Befunde sehr gut. Die von Paschkis und Hübler angenommene Formel $C_{17}H_{19}NO_5$ liesse bei einem Gehalt von $^1/_2$ Mol. H_2O einen Gewichtsverlust von 2·77% erwarten.

In auffallendem Widerspruche mit den Beobachtungen von Paschkis und mir steht jedoch Hertel's Angabe. Er will im Mittel 11% Wasser im Colchicein gefunden haben, welche bei 110° C. entweichen. Die von ihm aufgestellte Colchiceinformel $C_{17}H_{21}NO_5 . 2H_2O$ verlangt 11·37% H_2O.

Das Colchicein bildet, aus Wasser rasch auskrystallisirt, glänzende weisse Nädelchen mit kaum merklichem, gelblichem Stich. Bei langsamem Erkalten einer in der Hitze gesättigten, schwach alkoholischen Lösung oder bei allmäligem Abdunsten einer ammoniakalischen wurden grössere zu Büscheln vereinigte Nadeln, niemals aber messbare Krystalle erhalten. Der Schmelzpunkt des krystallwasserhältigen Colchiceins wurde in offener Capillare bei 139—141° C., in geschlossener bei 156—162° gefunden. Auch diese Substanz erweicht bereits einige Grade vor dem eigentlichen Schmelzpunkte. Namentlich in geschlossener Capillare schmolz sie sehr unscharf. Das entwässerte Colchicein erweichte eben merklich bei 161°, und war bei 172° zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen.

Das Colchicein löst sich in kaltem Wasser sehr wenig, leichter in heissem, sehr leicht in Alkohol und Chloroform, fast nicht in trockenem alkoholfreiem Äther und Benzol. Die Lösungen, besonders die concentrirten, waren immer gelblich gefärbt. Neutrale Lakmustinktur wird weder von wässriger oder alkoholischer Colchiceinlösung, noch beim Schütteln mit feinzerriebenem festem Colchicein irgendwie verändert. Mineralsäuren lösen es mit intensiv gelber Farbe, je nach ihrer Concentration mehr oder weniger leicht. Die Temperaturerhöhung, die ich beim Lösen von Colchicein in Salzsäure beobachtete — 7 Grm. der Substanz in 20 CC. Salzsäure vom spec. Gew. 1·15 gelöst erhöhten deren Temperatur von 17·5° auf 24·5° C. — spricht für die Existenz von Verbindungen des Colchiceins mit Säuren. Jedenfalls sind sie, wenn sie existiren, sehr leicht zersetzlich. Die Lösung des Colchiceins

in starker Salzsäure lässt beim Verdünnen mit Wasser den grössten Theil der gelösten Substanz wieder fallen. Die Lösungen der Alkalihydroxyde und Alkalicarbonate, sowie wässeriges Ammoniak lösen den Körper mit hellgelber Farbe. Gegen concentrirte Salpetersäure, Salpeterschwefelsäure und concentrirte Schwefelsäure verhält sich Colchicein genau so wie Colchicin. Die wässerige, bei der geringen Löslichkeit der Verbindung allerdings sehr verdünnte Lösung gibt mit Jodjodkalium Goldchlorid, Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid, Cadmiumjodid, Phosphorwolframsäure, Pikrinsäure und angesäuerte Kaliumchromatlösung keinen Niederschlag. Nur Bromwasser, Phosphormolybdänsäure und wässeriges Phenol bewirken in einer neutralen, kalt gesättigten Colchiceinlösung, die ersteren einen geringen Niederschlag, das letztere eine milchige Trübung. In einer vermittels verdünnter Salzsäure hergestellten Colchiceinlösung werden durch Bromwasser, Jodjodkalium, Quecksilberchlorid, Cadmiumjodid, Kaliumquecksilberjodid, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, wässerige Phenollösung und Gerbsäure starke Niederschläge hervorgerufen, welche äusserlich von den entsprechenden Colchicinfällungen nicht zu unterscheiden sind. Aus concentrirter, stark salzsaurer Colchiceinlösung fällt Goldchlorid eine amorphe, gelbe Goldverbindung, die man in hübschen orangefarbigen Nadeln erhalten kann, wenn man die Concentration so wählt, dass sich das Doppelsalz nicht sofort ausscheidet.

Eisenchlorid bewirkt sofort grünbraune Trübung in der neutralen, wässerigen, klare grüne bis schwarzgrüne Färbung in der salzsauren Colchiceinlösung. Schütteln mit Chloroform hat sodann die bereits beim Colchicin geschilderte Wirkung. Die gefärbte Chloroformschichte enthält eine eisenhältige Substanz. Neutrale alkoholische Colchiceinlösung wird durch wenig Eisenchlorid granatroth, auf weiteren Zusatz des Reagens dunkelgrün gefärbt.

Da das unveränderte Colchicein durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird, das durch Säurewirkung zersetzte aber grün, ist es leicht bei Beachtung der vorhandenen Angaben über das Verhalten gegen Eisenchlorid sich ein Urtheil darüber zu bilden, ob die von anderen Chemikern beschriebenen Colchicine dieser Art von Veränderung entgangen waren oder nicht.

Die braunen Flecken, welche nach Hübler feuchtes Colchicein auf Filtrirpapier erzeugt, rühren vom Eisengehalte desselben her. Gut gewaschenes Papier wird, wenn man das Licht fernhält, nicht gefärbt. Es ist unmöglich, weisses Colchicein zu gewinnen, wenn man sich bei der Präparation ungewaschenen Papieres bedient.

Bleiacetat und Kupferacetat rufen in wässeriger Colchiceinlösung, das eine eine weisse, das andere eine gelbgrüne Fällung hervor.

Versetzt man eine möglichst gesättigte Lösung von Colchicein in Ammoniak mit verdünnter Salpetersäure solange der entstehende Niederschlag sich eben noch löst, und fügt dann Silbernitrat hinzu, so erhält man eine leicht zersetzliche Silberverbindung in Form eines amorphen gelben Niederschlages.

Im Sonnenlichte färbt sich das Colchicein bald gelb.

Das Colchicein ist optisch activ. Es lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab.

Colchiceingoldchlorid. Colchicein wurde in mässig starker Salzsäure gelöst und Goldchloridlösung hinzugefügt, die so stark sauer war, dass ich nicht befürchten musste, durch die Wirkung des Wassers freies Colchicein in den Niederschlag zu bekommen. Die erhaltene orangegelbe Fällung wurde abgesaugt, erst mit salzsäurehältigem, sodann mit reinem Wasser gewaschen, auf eine Thonplatte gestrichen und schliesslich für die Analyse bis zur Gewichtsconstanz im Vacuum neben Schwefelsäure und Kalk getrocknet.

Die beiden nachfolgenden Analysen wurden an Präparaten ausgeführt, die aus Colchicein verschiedener Dastellung gewonnen waren.

I. 0·2416 Grm. trockener Substanz mit Bleichromat verbrannt lieferten 0·3080 Grm. CO_2 und 0·0748 Grm. H_2O, entsprechend 0·0840 Grm. C und 0·00831 Grm. H, ausserdem 0·0652 Grm. Au.

II. 0·2711 Grm. trockener Substanz lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0·3431 Grm. CO_2 und 0·0813 Grm. ,H_2O, entsprechend 0·09357 Grm. C und 0·00901 Grm. H, ausserdem 0·0730 Grm. Au.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{21}H_{23}NO_6 . HCl . AuCl_3$
	I	II	Mittel	
C...	34·77	34·52	34·65	34·78
H...	3·44	3·33	3·38	3·32
Au..	27·03	26·93	26·98	27·16

Aus der Analyse des Colchiceingoldchlorids folgt als Molekulargewicht dieser Verbindung die Zahl 727·2, des Colchiceins 388·5, während die Rechnung für die Formeln $C_{21}H_{23}NO_6$ und $C_{21}H_{22}NO_6 . HCl . AuCl_3$ die Werthe 393·1 und 722·8 verlangt.

Colchiceinkupfer. Es schien mir noch wünschenswerth, die zuerst von Hübler dargestellte Kupferverbindung des Colchiceins zu untersuchen, um die Zahl der durch Metall substituirbaren Wasserstoffatome im Moleküle des Colchiceins zu erfahren. Unter all den Verbindungen, die das Colchicein als saure oder vielleicht richtiger als phenolartige Substanz charakterisiren, schien mir gerade diese am geeignetsten, denn sie ist die einzige, die in Krystallen erhalten werden kann und überdies leicht rein zu gewinnen. Reines Colchicein wurde mit vollkommen ausgewaschenem braunen Kupferhydroxyd, welches in Alkohol aufgeschlämmt war, mehrere Stunden unter öfterem Umrühren im Wasserbade erwärmt, filtrirt und das dunkelgrüne Filtrat bis zur Trübung mit heissem Wasser versetzt und noch weiterhin bis zur fast vollkommenen Abscheidung der Verbindung erhitzt. Das Verfahren weicht von Hübler's Vorschrift kaum ab. Die Verbindung zeigte unter dem Mikroskope quadratische Formen. Sie änderte ihre Zusammensetzung durch zweimaliges Auflösen in Alkohol und Abscheiden in der angegebenen Weise nicht.

Die mit I und II bezeichneten Proben Colchiceinkupfers, welche zu den nachfolgenden Analysen verwendet wurden, sind den Producten zweier verschiedener Darstellungen entnommen; mit *a* ist die direct abgeschiedene, mit *b* und *c* die gereinigte bezeichnet.

I*a*. 0·3168 Grm. vacuumtrockener Substanz hinterliessen beim Glühen 0·0296 Grm. CuO, entsprechend 0·02363 Grm. Cu.

I *b*. 0·2436 Grm. vacuumtrockener Substanz hinterliessen beim Glühen 0·0226 Grm. CuO, entsprechend 0·01804 Grm. Cu.

II *a*. 0·2415 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° C. 0·0274 Grm. und lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·4782 Grm. CO_2 und 0·1068 Grm. H_2O, entsprechend 0·13042 C und 0·011867 Grm. H, ausserdem 0·0194 Grm. CuO, entsprechend 0·01549 Grm. Cu.

II *b*. 0·2082 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° C. 0·0230 Grm.

II *c*. 0·1779 Grm. bei 100° getrockneter Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt, 0·3947 Grm. CO_2 und 0·0801 Grm. H_2O, entsprechend 0·10765 Grm. C und 0·0099 Grm. H.

In 100 Theilen der wasserfreien Substanz:

	Gefunden					Berechnet für $(C_{21}H_{22}NO_6)_2Cu$
	I *a*	I *b*	II *a*	II *c*	Mittel	
C...	—	—	60·91	60·58	60·75	60·61
H ..	—	—	5·54	5·57	5·58	5·30
Cu..	7·46	7·40	7·23	—	7·36	7·62

Die lufttrockene Substanz enthält in 100 Theilen:

	II *a*	II *b*
H_2O...	11·34	11·05

Die Formel $(C_{21}H_{22}NO_6)_2Cu.5H_2O$ verlangt 10·85 % H_2O. Das Krystallwasser entweicht schon im Vacuum über Schwefelsäure vollständig. Die getrocknete Subtanz ist bräunlich-olivengrün, die krystallwasserhältige matt-laubgrün. An der Luft nimmt die getrocknete Verbindung wieder einen Theil des Krystallwassers auf.

Hübler hat im Colchiceinkupfer 7·47% Cu gefunden, demnach denselben Metallgehalt wie ich. Wäre diese Verbindung nach der Hübler'schen Formel $(C_{17}H_{18}NO_5)_2Cu$ zusammengesetzt, dann müsste sie 9·09% Cu enthalten. Er findet eine Erklärung für diese grosse Differenz im berechneten und gefundenen Kupfergehalte in der nicht ganz correcten Methode, deren er sich zur Bestimmung des Kupfers bedient hat: Umwandlung

der Verbindung in Kupfersulfid durch Behandlung mit Schwefelammonium, Überführung des Schwefelkupfers in Kupfernitrat, Fällung als Hydroxyd, Wägung als Kupferoxyd.

Paschkis hat in der auf gleiche Weise dargestellten Verbindung 54·75% C 5·12% H und 9·14% Cu gefunden. Die Hübler'sche Formel, die ja auch Paschkis acceptirt, verlangt jedoch 58·68% C, 5·18% H und 9·09% Cu. Er erhielt noch eine zweite Kupferverbindung mit 15·84% Cu, als er Colchicein mit Kupferacetat eindampfte und den Rückstand durch Ausziehen mit Alkohol und mit Wasser reinigte.

Zu der Zeit als mir diese Angabe zu Gesichte kam, war mir bereits bekannt, dass durch Versetzen einer wässerigen Lösung von Colchicein mit nicht überschüssigem Kupferacetat eine Verbindung gefällt wird, deren Kupfergehalt — 7·15% — den des früher beschriebenen Colchiceinkupfers beinahe erreichte. Sie war demnach von dieser nicht wesentlich verschieden.

Dem Colchicin kömmt demnach — womit ich den wesentlichen Inhalt dieser Abhandlung zusammenfasse — die Formel $C_{22}H_{25}NO_6$ zu. Es besitzt die Fähigkeit, sich mit Chloroform zur krystallisirten Verbindung $C_{22}H_{25}NO_6 . 2CHCl_3$ zu vereinigen, welche durch Wasser leicht in ihre Componenten zerlegt wird. Das Colchicin besitzt den Charakter einer schwachen Base. Seine einfachen Salze können zwar nicht aus ihren wässerigen Lösungen isolirt werden, indess ist wenigstens die Existenz einer Doppelverbindung von Colchicinchlorhydrat mit Goldchlorid von der Formel $C_{22}H_{25}NO_6 . HCl . AuCl_3$ mit Bestimmtheit nachgewiesen worden. Die Existenz einer zweiten Goldverbindung des Colchicins $C_{44}H_{50}N_2O_{12} . (HCl)_2AuCl_3$ ist noch fraglich.

Das Colchicein ist nach der Formel $(C_{21}H_{23}NO_6)_2 . H_2O$ zusammengesetzt. Wenn in Betracht gezogen wird, dass die Differenz in der Zusammensetzung des Colchicins und des krystallwasserfreien Colchiceins ein Kohlenstoff- und zwei Wasserstoffatome beträgt, und dass bei der Umwandlung der einen Verbindung in die andere auch die Bildung von Methylalkohol beobachtet werden konnte, wird man wohl zum Schlusse gedrängt, dass das Colchicein entmethylirtes Colchicin sei.

Die Entstehung des Colchiceins ist dann durch die Gleichung

$$C_{22}H_{25}NO_6 + H_2O = C_{21}H_{23}NO_6 + CH_3OH$$

auszudrücken.

Auch das Colchicein verhält sich wie eine schwache Base; Beweis dessen die unter Erwärmung stattfindende Lösung der an sich schwerlöslichen Substanz in wässeriger Salzsäure und die Existenz der Doppelverbindung Colchiceinchlorhydrat, Goldchlorid, für welche die Zusammensetzung $C_{21}H_{23}NO_6 . HCl . AuCl_3$ nachgewiesen worden ist.

Das Colchicein zeigt zugleich den Charakter einer schwachen einbasischen Säure oder vielleicht richtiger eines einatomigen Phenols. Dementsprechend löst es sich in Kalilauge und in Ammoniak und bildet die Kupferverbindung $(C_{21}H_{22}NO_6)_2Cu$.

Da dem Colchicin keine sauern Eigenschaften zukommen, ist man berechtigt anzunehmen, dass bei seinem Ubergange in Colchicein ein Methoxyl in ein Hydroxyl umgewandelt wird. Somit sind auf Grund der bekannt gewordenen Thatsachen $C_{21}H_{22}(OC_3)NO_5$ und $C_{21}H_{22}(OH)NO_5$ als theilweise aufgelöste Formeln für Colchicin, beziehungsweise Colchicein anzunehmen.

Ob die Molekularformel beider Verbindungen nicht etwa verdoppelt werden muss, lässt sich jetzt noch nicht entscheiden.

Dass endlich bei der complicirten Zusammensetzung der hier besprochenen Substanzen auch bezüglich der Zahl der Wasserstoffatome vorläufig ein gewisser Vorbehalt gemacht werden muss, liegt in der Natur der Sache.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

XX. SITZUNG VOM 14. OCTOBER 1886.

Herr Prof. Dr. W. F. Loebisch in Innsbruck übersendet eine dritte Abhandlung der von ihm und seinem Assistenten Dr. Paul Schoop ausgeführten Untersuchungen über Strychnin, welche diesmal die „Einwirkung von Zinkstaub auf Strychnin“ zum Gegenstand haben.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Aufstellung einer Differentialgleichung, welcher die Wurzeln der Gleichungen für die Theilung der elliptischen Perioden als Functionen des Modul's genügen“, eine Arbeit aus dem Nachlasse des verstorbenen Herrn Prof. Dr. Adolf Migotti in Czernowitz, überreicht von Herrn Dr. Oscar v. Lichtenfels in Wien.
2. „Annullirung nicht steuerbarer Winkelunterschiede durch directe Bestimmung von Hilfscursen in der Breite des Abfahrtsortes“, von Herrn Franz Zehden, Capitän der Donau-Dampfschiffahrts-Gesellschaft in Galaz.

Herr J. Unterweger, Landes-Bürgerschullehrer in Judenburg, übersendet eine vorläufige Mittheilung: „Zur Kometenstatistik“.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Abdank-Abakanowicz, Br., Les Intégraphes, la courbe intégrale et ses applications. Étude sur un nouveau système d'Intégrateurs mécaniques. Paris, 1886; 8°.

Centenaire de M. Chevreul. 31 Aout 1886. Discours prononcés au Muséum d'Histoire Naturelle. Paris, 1886; 4°.

Conwentz H., Die Flora des Bernsteins und ihre Beziehungen zur Flora der Tertiärformation und der Gegenwart. Herausgegeben von der Naturforschenden Gesellschaft in Danzig. II. Bd. Danzig, 1886; gr. 4°.

Festschrift zur Feier des fünfhundertjährigen Bestehens der Ruperto-Carola, dargebracht von dem Naturhistorisch-medicinischen Verein zu Heidelberg. Heidelberg, 1886; gr. 8°.

Fischer, E., Das Drehungsgesetz bei dem Wachsthum der Organismen. Strassburg, 1886; 8°.

Hermite, M. Ch., Sur quelques applications des Fonctions Elliptiques. Paris 1885; 4°.

Maška, J., Der diluviale Mensch in Mähren. Ein Beitrag zur Urgeschichte Mährens. Neutitschein, 1886; 8°.

Militär-geographisches Institut, k. k., Neue Specialkarte der österreich.-ungarisch. Monarchie (1:75000). 33. Lief. (14 Blätter) October, 1886.

Nathorst, A. G., Nouvelles Observations sur des Traces d'Animaux et autres phénomènes d'origine purement mécanique décrits comme „Algues Fossiles". Stockholm, 1886; 4°.

Ržiha, F. v., Die mechanische Arbeit der Sprengstoffe. Wien, 1886; gr. 4°.

Rohrbeck, H., Über Thermostaten, Thermoregulatoren und das Constanthalten von Temperaturen. Berlin, 1886; 8°.

Stossich, M., I Distomi dei pesci marini e d'aqua dolce. Lavoro Monografico. Trieste 1886; 8°,

Voyage of H. M. S. Challenger 1873—76. Report on the scientific results. Zoology — Vol. XIV. London, 1886; gr. 4°.

XXI. SITZUNG VOM 21. OCTOBER 1886.

Das w. M. Herr Prof. E. Hering übersendet eine Arbeit aus dem physiologischen Institute der deutschen Universität zu Prag: „Zur Histologie und Physiologie der Schleimsecretion", von Herrn Prof. Dr. Wilh. Biedermann.

Das w. M. Herr Prof. E. Mach in Prag übersendet eine „Bemerkung über L. Hermann's galvanotropischen Versuch."

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Weiss übersendet eine Arbeit des Assistenten des k. k. pflanzenphysiologischen Institutes der deutschen Universität in Prag Herrn F. Reinitzer: „Über Hydrocarotin und Carotin."

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung: „Über grösste Divisoren."

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über hyperelliptische Curven" (II. Mittheilung), von Herrn Dr. K. Bobek, Privatdocent an der deutschen technischen Hochschule in Prag.
2. „Anatomie und Systematik der Gallmilben," vorläufige Mittheilung von Herrn Dr. A. Nalepa, Supplent an der Lehrerbildungsanstalt in Linz.

Ferner legt der Secretär ein neuerliches versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Herrn J. R. Harkup in Krems vor, welches seine Erfindung betreffend Hinterladergewehre zum Gegenstande hat.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Mauriac, E., La question des Morues rouges. Étude d'hygiène alimentaire. Bordeaux, 1866; 8°.

Nehring, A., Katalog der Säugethiere der zoologischen Sammlung der königl. landwirthschaftlichen Hochschule in Berlin. (Mit 52 Textabbildungen). Berlin, 1886; 8°.

Romanovsky, G. und Mouchketow, I., Carte géologique du Turkestan Russe. (Échelle: 1:1,260.000), dressée en 1881. St. Petersbourg, 1886; 6 feuilles.

Über grösste Divisoren.

Von dem w. M: Leopold Gegenbauer.

Bezeichnet man den grössten durch α nicht theilbaren Divisor der ganzen Zahl n mit $t_\alpha(n)$ und berücksichtigt, dass $\left[\frac{(\alpha-1)n}{\alpha^\lambda}+\frac{\eta_{\lambda-1}}{\alpha}\right]$ ganze Zahlen des Intervalles $1\ldots n$ durch $\alpha^{\lambda-1}$, aber nicht durch α^λ theilbar sind, wo:

$$\eta_{\lambda-1}=\left[\frac{n}{\alpha^{\lambda-1}}\right]-\alpha\left[\frac{n}{\alpha^\lambda}\right]$$

ist, so erhält man die Gleichung:

$$\sum_{x=1}^{x=n}\frac{t_\alpha(x)}{x}=\sum_{\lambda=1}^{\lambda=\left[\frac{\log n}{\log\alpha}\right]+1}\left[\frac{(\alpha-1)n}{\alpha^\lambda}+\frac{\eta_{\lambda-1}}{\alpha}\right]\frac{1}{\alpha^{\lambda-1}}$$

$$=\frac{\alpha n}{\alpha+1}+\frac{Gn}{\alpha^{\frac{2\log n}{\log\alpha}}}+H$$

wo G und H für alle Werthe von n endlich sind. Aus dieser Relation ergibt sich das folgende arithmetische Theorem:

Der grösste durch α nicht theilbare Divisor einer ganzen Zahl verhält sich zu derselben im Mittel wie α zu $\alpha+1$.

Bezeichnet man mit r eine zu α theilerfremde ganze Zahl, so ergeben sich für die zahlentheoretische Function $t_\alpha(n)$ leicht folgende Relationen:

$$\sum_d d\mu(d)t_\alpha\left(\frac{n}{d}\right)=1\quad(n=1)$$

$$\sum_d d\mu(d)t_\alpha\left(\frac{n}{d}\right)=1-\alpha\quad(n=\alpha^\lambda)$$

$$\sum_d d\mu(d) t_\alpha\left(\frac{n}{d}\right) = 0 \quad (n = r)$$

$$\sum_d \frac{t_\alpha(d)\lambda\left(\frac{n}{d}\right)}{d} = 1 \quad (n = r^2)$$

$$\sum_d \frac{t_\alpha(d)\lambda\left(\frac{n}{d}\right)}{d} = \frac{(-1)^\lambda \alpha^{\lambda+1}+1}{\alpha^\lambda(\alpha+1)} \quad (n = \alpha^\lambda r^2)$$

$$\sum_d \frac{t_\alpha(d)\lambda\left(\frac{n}{d}\right)}{d} = 0,$$

wenn n weder eine vollständige, noch eine mit α multiplicirte Quadratzahl ist,

$$\sum_d (-1)^{(k+1)\tilde{\omega}\left(\frac{n}{d}\right)} \pi^k\left(\frac{n}{d}\right) \varphi_k\left(\frac{n}{d}\right) t_\alpha(d) d^{2k-1} =$$

$$= n^k\left\{1 - \frac{(\alpha-1)\alpha^{k-1}(\alpha^{\lambda(k-1)}-1)}{\alpha^{k-1}-1}\right\} \quad (n = \alpha^\lambda r)$$

und speciell:

$$\sum_d \pi\left(\frac{n}{d}\right) \varphi\left(\frac{n}{d}\right) t_\alpha(d) d = n(1+\lambda(1-\alpha)) \quad (n = \alpha^\lambda r)$$

$$\sum_d d\varphi_k(d) t_\alpha\left(\frac{n}{d}\right) = n^{k+1}\left\{1 - \frac{(\alpha-1)(\alpha^{\lambda(k+1)}-1)}{\alpha^{\lambda(k+1)}(\alpha^{k+1}-1)}\right\} \quad (n = \alpha^\lambda r)$$

$$\sum_d t_\alpha(d) d^{k-1} \mu\left(\frac{n}{d}\right) = \varphi_k(n) - (\alpha-1)\sum_{\sigma=1}^{\sigma=\lambda} \alpha^{\sigma(k-1)} \varphi_k\left(\frac{n}{\alpha^\sigma}\right) \quad (n = \alpha^\lambda r)$$

$$\sum_{d\tau} t_\alpha(d)_\tau d_\tau^{k-1} = \rho_{k,\tau}(n) - (\alpha-1)\sum_{\sigma=1}^{\sigma=\lambda} \alpha^{\sigma(k-1)} \rho_{k,\tau}\left(\frac{n}{\alpha^\sigma}\right) \quad (n = \alpha^\lambda r)$$

und speciell:

$$\sum_d t_\alpha(d)d^{k-1} = \psi_k(n) - (\alpha-1)\sum_{\sigma=1}^{\sigma=\lambda} \alpha^{\sigma(k-1)}\psi_k\left(\frac{n}{\alpha^\sigma}\right) \quad (n = \alpha^\lambda r)$$

$$\sum_d \frac{t_\alpha(d)}{d} = \psi(n) - (\alpha-1)\sum_{\sigma=1}^{\sigma=\lambda} \alpha^{\sigma(k-1)}\psi\left(\frac{n}{\alpha^\sigma}\right) \quad (n = \alpha^\lambda r)$$

$$\sum_{d_\tau} t_\alpha\left(\sqrt[\tau]{\frac{n}{d_\tau}}\right) d^{k+\frac{1}{\tau}} = n^{\frac{1}{\tau}}\left\{\rho_{k,\tau}(n) - (\alpha-1)\sum_{\sigma=1}^{\sigma=\lambda}\frac{\rho_{k,\tau}\left(\frac{n}{\alpha^{\sigma\tau}}\right)}{\alpha^\sigma}\right\}$$
$$(n = \alpha^{\lambda\tau} r)$$

und speciell:

$$\sum_d t_\alpha\left(\frac{n}{d}\right) d^{k+1} = n\left\{\psi_k(n) - (\alpha-1)\sum_{\sigma=1}^{\sigma=\lambda}\frac{\psi_k\left(\frac{n}{\alpha^\sigma}\right)}{\alpha^\sigma}\right\} \quad (n = \alpha\lambda r)$$

$$\sum_d t_\alpha\left(\frac{n}{d}\right) d = n\sum_d \frac{t_\alpha(d)}{d}$$

$$\sum_{d_2} t_\alpha\left(\sqrt{\frac{n}{d_2}}\right)\mu(d_2)d_2^{\frac{1}{2}} = \sqrt{n}\left\{\lambda(n) - (\alpha-1)\sum_{\sigma=1}^{\sigma=\lambda}\frac{1}{\alpha^\sigma}\lambda\left(\frac{n}{\alpha^{2\sigma}}\right)\right.$$
$$(n = \alpha^{2\lambda} r)$$

$$\sum_{d_\tau}\frac{t_\alpha(d_\tau)\mu\left(\sqrt[\tau]{\frac{n}{d_\tau}}\right)}{d_\tau} = \mu_\tau(n) - (\alpha-1)\sum_{\sigma=1}^{\sigma=\lambda}\frac{1}{\alpha^\sigma}\mu_\tau\left(\frac{n}{\alpha^\sigma}\right) \qquad (n = \alpha^\lambda r)$$

$$\sum_{d_\tau} t_\alpha\left(\sqrt[\tau]{\frac{n}{d_\tau}}\right)\mu_\tau(d_\tau)d_\tau^{\frac{1}{\tau}} = \frac{n^{\frac{1}{\tau}}}{\alpha^\lambda} \quad (n = \alpha^{\lambda\tau} r).$$

Bezeichnet man den grössten durch keine αte Potenz (ausser 1) theilbaren Divisor einer ganzen Zahl mit $\tau_\alpha(n)$ und berücksichtigt, dass es unter den ganzen Zahlen von 1 bis n

$$\sum_{x=1}^{x=\left[\frac{n}{a^\alpha}\right]} \mu_\alpha(x) = \mathfrak{Q}_\alpha\left(\left[\frac{n}{a^\alpha}\right]\right)$$

solche gibt, welche durch keine αte Potenz ausser 1 und a^α theilbar sind, so erhält man die Gleichung:

$$\sum_{x=1}^{x=n} \frac{\tau_\alpha(x)}{x} = \sum_{x=1}^{x=\left[\sqrt[\alpha]{n}\right]} \mathfrak{Q}_\alpha\left(\left[\frac{n}{x^\alpha}\right]\right)\frac{1}{x^\alpha}.$$

Nun ist aber, wie ich gezeigt habe („Asymptotische Gesetze der Zahlentheorie“. Denkschriften der kais. Akademie der Wissenschaften, mathematisch-naturwissenschaftliche Classe, 49. Band, I. Abtheilung, S. 37 ff.).

$$\mathfrak{Q}_\alpha(m) = \frac{m}{\zeta(\alpha)} + \frac{5\varepsilon}{2} m^{\frac{1}{\alpha}} \quad (|\varepsilon| < 1)$$

und daher verwandelt sich die letzte Relation in:

$$\sum_{x=1}^{x=n} \frac{\tau_\alpha(x)}{x} = \frac{\sum (2\pi)^{2\alpha} B_\alpha}{2\Gamma(2\alpha+1)\zeta(\alpha)} n + G + H n^{\frac{1}{\alpha}} + \frac{K}{n^{\frac{\alpha-1}{\alpha}}}$$

wo G, H und K für alle Werthe von n endlich bleiben. Diese Gleichung liefert das Theorem:

Der grösste durch keine αte Potenz (ausser 1) theilbare Divisor einer ganzen Zahl verhält sich zu derselben im Mittel wie $(2\pi)^{2\alpha} B_\alpha$ zu $2\Gamma(2\alpha+1)\zeta(\alpha)$.

Von den speciellen Fällen dieses Satzes mögen die folgenden angeführt werden:

Der grösste durch keine (2α)te Potenz (ausser 1) theilbare Divisor einer ganzen Zahl verhält sich zu derselben im Mittel wie $(2\pi)^{2\alpha}\Gamma(2\alpha+1)B_{2\alpha}$ zu $\Gamma(4\alpha+1)B_\alpha$.

Der grösste durch kein Quadrat (ausser 1) theilbare Divisor einer ganzen Zahl verhält sich zu derselben im Mittel wie π^2 zu 15.

Der grösste durch kein Biquadrat (ausser 1) theilbare Divisor einer ganzen Zahl verhält sich zu derselben im Mittel wie π^4 zu 105.

Von den für die Function $\tau_\alpha(n)$ bestehenden Relationen mögen die folgenden besonders erwähnt werden:

$$\sum_d \tau_\alpha\left(\frac{n}{d}\right) d\mu(d) = 0$$

wenn n keine α^{te} Potenz ist,

$$n \sum_d \tau_\alpha\left(\frac{n}{d}\right) d\mu(d) = (-1)^{(k+1)\bar{\omega}(m)} \pi^k(m) \varphi_k(m)$$

für $n = m^\alpha$,

$$n \sum_{d_\alpha} \frac{\tau_\alpha(d_\alpha)}{d_\alpha} = \rho_{\alpha,1}(n)$$

$$\sum_{d_\alpha} \tau_\alpha(d_\alpha) \mu\left(\sqrt[\alpha]{\frac{n}{d_\alpha}}\right) = n\mu_\alpha(n).$$

Über Hydrocarotin und Carotin.

Von **Friedrich Reinitzer,**

Assistent am k. k. pflanzenphysiologischen Institute der deutschen Universität und Docent an der deutschen technischen Hochschule in Prag.

In der Wurzel der Möhre kommen zwei kystallisirbare Körper vor und zwar ein farbloser, das Hydrocarotin und ein dunkelrother das Carotin. Abgesehen von älteren Arbeiten, wurden diese zwei Substanzen hauptsächlich von Husemann[1] und neuester Zeit von Arnaud[2] untersucht. Husemann gab denselben die Formel $C_{18}H_{30}O$ und $C_{18}H_{24}O$. Arnaud fand das Carotin als Begleiter des Chlorophylls in Pflanzenblättern sehr verschiedener Abstammung und erklärte es in einer späteren Arbeit für einen ungesättigten Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{26}H_{38}$, der sich an der Luft sehr leicht oxydiren soll. Das Hydrocarotin war schon früher von Fröhde[3] für Cholesterin erklärt worden, was jedoch Husemann zurückwies. Die Cholesterinnatur desselben wurde jedoch von Arnaud in seiner letzten Arbeit bestätigt. Er erklärte es für das Phytosterin Hesse's und gab ihm dem entsprechend die gewöhnliche Cholesterinformel $C_{26}H_{44}O$. Seit mehr als Jahresfrist beschäftige ich mich gleichfalls mit der Untersuchung der in Rede stehenden Körper und sehe mich hauptsächlich durch den Umstand, dass meine Ergebnisse nicht unwesentlich von denen Arnaud's abweichen, zur Veröffentlichung derselben veranlasst, obwohl meine Untersuchungen noch zu keinem Abschlusse gelangt sind. Da auch meine Darstellungsmethode von den bisher angewendeten Verfahren verschieden ist und es mir scheint, dass dieselbe zur Trennung der Cholesterine von den Fetten sehr empfehlenswerth und allgemein

---

[1] Annal. Chem. Pharm. Bd. 117, S. 200.

[2] Compt. rend. Bd. 100, S. 751. Bd. 102, S. 1119 und 1319.

[3] Botanische Untersuchungen von Karsten, Bd. 1, S. 34 und Journal f. pr. Chem., Bd. 102, S. 424.

anwendbar ist, so will ich dieselbe hier gleichfalls kurz beschreiben.

Die gereinigten Möhren wurden zerrieben, scharf gepresst, die Presslinge rasch auf Hürden bei etwa 70—80° getrocknet und hierauf in einem grossen Extractionsapparat mit Schwefelkohlenstoff erschöpft. Der Presssaft wurde nach dem Vorgange Arnaud's mit Bleizucker gefällt und der gewaschene und im Vacuum getrocknete Niederschlag gleichfalls mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Er enthält das Carotin offenbar nur mechanisch beigemengt und nicht, wie Arnaud meint, als eine Art Lak, da dasselbe auch im Presssafte nur aufgeschwemmt ist, wovon man sich leicht durch das Mikroskop überzeugen kann. Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs erhält man das Carotin und Hydrocarotin mit einer grossen Menge Fett gemengt als eine tief dunkelrothe, zähe, schmierige Masse. Diese wurde nun zur Entfernung des Fettes mit alkoholischer Kalilauge verseift und nach Vertreibung des Alkohols mit Wasser aufgenommen, in welchem sich die Masse, trotz der Unlöslichkeit von Carotin und Hydrocarotin in Wasser, fast völlig löste. Da Ausschütteln mit Äther nur schlecht von statten geht, wurde die Lösung mit Baryumchlorid ausgefällt und der gewaschene und im Vacuum getrocknete Niederschlag im Soxhlet'schen Apparate mit Aceton ausgezogen. Alle übrigen versuchten Lösungsmittel wie Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Petroleumäther erwiesen sich für diesen Zweck unbrauchbar, da sie nach und nach die ganze Masse auflösten. Der Aceton löst zwar auch kleine Mengen der zu entfernenden Baryumsalze; dieselben fallen jedoch beim späteren Einengen der Lösung fast vollständig heraus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Aceton und später aus siedendem Methylakohol kann man leicht Carotin und Hydrocarotin von einander trennen, da letzteres beim Auskühlen der Lösung sehr leicht und schön herauskrystallisirt, während ersteres stets in Lösung bleibt. Um das so erhaltene, völlig farblose Hydrocarotin noch von einer Spur der früher erwähnten Baryumsalze zu befreien, wird es in der möglichst kleinsten Menge von Aceton, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform gelöst und filtrirt.

Wie aus den sämmtlichen Eigenschaften des Hydrocarotins hervorgeht, ist dasselbe in der That, wie Arnaud angibt, und wie schon Fröhde nachzuweisen sich bemühte, ein Cholesterin. Ich werde jedoch im Folgenden zu zeigen trachten, dass dasselbe nicht, wie Arnaud will, mit dem Phytosterin Hesse's identisch ist, sondern vielmehr in seinen Eigenschaften dem Cholestol Liebermann's oder dem Cupreol Hesse's am nächsten kommt, ohne bis jetzt jedoch mit diesen identificirt werden zu können. Das Hydrocarotin ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol, wobei Methylalkohol etwas schwerer löst als Äthylalkohol, noch leichter in Aceton und am leichtesten in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Aus Aceton erhielt ich es in langen Nadeln, welche beim Umkrystallisiren aus Methylalkohol, grosse, perlmutterglänzende Blättchen lieferten, die Krystallwasser enthielten. Sie verlieren dasselbe ziemlich bald beim Liegen über Schwefelsäure, und sehr rasch durch Trocknen bei 100° C.

0·2814 Grm. Substanz gaben 0·0140 Grm. Wasser, was einem Wassergehalt von 4·97 Procent entspricht. Die bisher gefundenen Zahlenwerthe für den Wassergehalt der verschiedenen Cholesterine schwanken ungefähr zwischen 4·2 und 5·9.

Kystallisirt man die durch Trocknen vom Wasser befreite Substanz aus Chloroform und dann aus Alkohol um, so erhält man jetzt sowohl aus Äthyl-, wie aus Methylalkohol nur noch Nadeln und keine Blättchen mehr. Fast genau die gleiche Beobachtung hat auch Liebermann an seinem Cholestol gemacht[1] und er glaubt sogar, dass sich seine Substanz durch öfteres Umkrystallisiren verändere. Ich bin geneigt, anzunehmen, dass diese Gestaltänderung daher rührt, dass an die Stelle des anfänglich vorhandenen Krystallwassers, später Krystallalkohol tritt, wesshalb diese Krystalle ihr vermeintliches Krystallwasser nun auch viel leichter verlieren als die vorigen. Diese Annahme wird auch durch die Beobachtung Hoppe-Seyler's gestützt, nach welcher im gewöhnlichen Cholesterin das Krystallwasser durch Essigsäure vertreten werden kann.[2] Sie würde auch die Beobachtung

[1] Berichte der d. chem. Gesellsch., Bd. 18, S. 1803.

[2] Journ. f. pr. Chem., Bd. 90. S. 331.

Liebermann's erklären, nach welcher die Nadeln seines Cholestols durch Umkrystallisiren aus wasserhaltigem Alkohol leicht wieder in Blättchen übergeführt werden können. Aus Äther Chloroform und Schwefelkohlenstoff erhielt ich bisher das Hydrocarotin stets nur in Nadeln.

Der Schmelzpunkt wurde zu 137·4° C. (corr. = 138·2) gefunden; die etwas niedrigere Angabe Arnaud's (136·5) erklärt sich leicht aus dem Umstande, dass derselbe die Trennung des Hydrocarotins von den Fetten nicht durch Verseifung, sondern bloss durch fractionirte Lösung und Krystallisation ausgeführt hat, was bekanntlich bei Cholesterinen nie ganz vollständig gelingt.

Drehungsvermögen. Die Bestimmung geschah mit einem Wild'schen Polaristrobometer. 100 CC. der Chloroformlösung enthielten 4·1312 Grm. wasserfreie Substanz und gaben bei Anwendung von Natriumlicht einen Drehungswinkel von — 3·4°. Temperatur = 21° C., daraus folgt: $[\alpha]_D = -37{\cdot}4°$.

Arnaud fand für die Chloroformlösung $[\alpha]_D = -35°$. Concentration und Temperatur sind nicht angegeben.

Was die Farbenreactionen anbelangt, welche bisher mit Ausnahme des Isocholesterins bei allen Cholesterinen vorgefunden wurden, so zeigt das Hydrocarotin alle bisher bekannten, nämlich: die Schiff'sche mit Salpetersäure und Ammoniak, die Salkovski'sche mit Chloroform und Schwefelsäure und ihre Abänderung von Hesse, die Liebermann'sche mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, sowie endlich die Reaction mit Salzsäure und Eisenchlorid. Bei der Liebermann'schen Reaction verschwindet die anfangs auftretende Rothfärbung viel rascher als bei Anwendung von gewöhnlichem Cholesterin. Auch ist noch zu erwähnen, dass durch weiteren Zusatz von Schwefelsäure die Blaufärbung stets in ein schönes, dunkles Blaugrün übergeht, und zwar auch bei gewöhlichem Cholesterin, was von Liebermann nicht erwähnt wird. Die Salkovski'sche Reaction, deren Verlauf für die verschiedenen Cholesterine ziemlich verschieden angegeben wird, fällt auch für ein und dasselbe Cholesterin je nach der Ausführung sehr verschieden aus. Bei gleicher Ausführung verläuft sie jedoch beim Hydrocarotin ganz ebenso wie beim gewöhnlichen Cholesterin. Die Reaction mit Salzsäure und Eisenchlorid ist, in gewöhnlicher Weise ausgeführt, sehr undeut-

lich, was auch Liebermann angibt. Man kann sie jedoch durch eine kleine Abänderung ebenso scharf und deutlich machen, wie die Chloroformreaction. Man bringt zu diesem Behufe in einem Schälchen etwas Cholesterin mit sehr wenig Eisenchlorid und ein wenig Salzsäure zusammen, fügt Chloroform hinzu und bringt durch gelindes Erwärmen bis fast zur Trockene, bis sich der Rand violettroth zu färben beginnt. Dann lässt man abkühlen, setzt abermals etwas Chloroform hinzu, lässt eindunsten und erhitzt. Der ganze Inhalt der Schale färbt sich hiebei purpurviolett, dann blauviolett und schliesslich schmutzig-grünlich.

Aus diesem ganzen Verhalten folgt somit unwiderleglich, dass das Hydrocarotin ein Cholesterin ist. Um jedoch zu entscheiden, ob dasselbe mit einem der bis jetzt bekannten Cholesterine übereinstimmt, oder ob es ein neues Glied der Cholesterinreihe ist, kann man sich nicht, wie dies Arnaud thut, nur mit der Kenntniss des optischen Drehungsvermögens und des Schmelzpunktes begnügen, sondern muss, nach dem Vorgange von Schulze und Barbieri, sowie von Hesse mindestens noch die Schmelzpunkte des Essigsäure- und Benzoësäure-Esters bestimmen. Ausserdem musste, den Erfahrungen von Schulze und Barbieri zu Folge, untersucht werden, ob nicht ein Gemenge von Cholesterinen vorliegt.

Essigsäure-Ester.

Die wasserfreie Substanz wurde in einem Kölbchen mit Essigsäureanhydrid durch einige Zeit im Wasserbade, dann auf 140° C. im Schwefelsäurebade erhitzt, mit Wasser versetzt, gewaschen und nach dem Trocknen einigemal aus Äthylalkohol umkrystallisirt. Der Körper wurde in Gestalt kleiner, farbloser Krystallschüppchen erhalten, die sich selbst in siedendem Alkohol nur schwer lösen. Schmelzpunkt: 127·6° C. (corr. = 128·2). Mit Schwefelsäure und Chloroform gibt der Ester nach einiger Zeit eine ganz schwache Reaction wie dies auch Hesse beim gleichen Ester des Cupreols beobachtete. Die Schwefelsäure färbt sich schwach gelb, das Chloroform schwach rosenroth. Beim Ausgiessen des Chloroforms in ein Schälchen färbt sich dasselbe erst gelbroth, dann gelb. Durch alkokolische Kalilauge wird der Ester leicht verseift.

Benzoësäure-Ester.

Die wasserfreie Substanz wurde ganz so wie bei der Herstellung der vorigen Verbindung mit einem Überschuss von Benzoësäureanhydrid behandelt, die erstarrte Schmelze mit kaltem Alhohol gewaschen und einigemal aus Äther umkrystallisirt. Der erhaltene Ester gleicht im Aussehen dem vorigen, kann aber durch langsames Krystallisiren aus Äther in schönen, quadratischen, stark glänzenden Täfelchen erhalten werden, welche dem Benzoat des gewöhnlichen Cholesterins ungemein ähnlich sehen. Er ist in kaltem und siedendem Alkohol schwer, ziemlich leicht in Äther löslich. Schmelzpunkt: 144° C. (corr. = 145). Nach den Beobachtungen von Schulze und Barbieri sind die Benzoate zur Trennung gemengter Cholesterine besonders geeignet und ich verwendete daher den vorliegenden Ester dazu, mich von der Einheitlichkeit des Hydrocarotins zu überzeugen, indem ich denselben der fractionirten Lösung und Krystallisation unterwarf. Es hatten jedoch alle erhaltenen Fractionen das gleiche Aussehen und gaben nach der Verseifung mit alkoholischer Kalilösung stets eine Substanz vom Schmelzpunkte 137°. Es liegt somit kaum ein Gemenge von Cholesterinen vor. Mit Chloroform und Schwefelsäure gibt der Ester nach einiger Zeit eine Reaction. Das Chloroform färbt sich sehr allmälig gelb, gelbroth und braunroth. Die Schwefelsäure zeigt Gelbfärbung und grüne Fluorescenz. Es macht den Eindruck, wie wenn die Reaction durch eine allmälig eintretende Zersetzung des Esters bedingt würde.

Folgende Übersicht diene der leichteren Vergleichung des Hydrocarotins mit den ihm am nächsten stehenden Cholesterinen:

	Phytosterin	Cinchol	Cholestol	Cupreol	Hydrocarotin	
					eigene Beobachtung	nach Arnaud
Schmelzpunkt	136—137° (Benecke)	139°	139° (137—139°)	140°	137·4°	136·5°
$[\alpha]_D$ für Chloroform	— 34·2° $p = 1·636$	— 34·6 $p = 6$ — 34·3 $p = 4$	— 39·2 $p = ?$	— 37·5° $p = 3·156$	— 37·4° $p = 4·1312$	— 35° $p = ?$

	Phyto-sterin	Cinchol	Cholestol	Cupreol	Hydrocarotin	
					eigene Beobachtung	nach Arnaud
Schmelzpunkt des Acetates	120° (Hesse)	124°	124°—126°	126°	127·5°	—
Schmelzpunkt des Benzoates	—	—	144°	—	144°	—

Man sieht aus derselben, dass es durchaus nicht so leicht ist, wie Arnaud meint, den Körper zu identificiren. Man könnte ihn mit gleichem Rechte für Phytosterin, wie für Cholestol oder Cupreol erklären. Es scheint mir daher richtiger, demselben vorläufig seinen Namen noch zu belassen, bis genauere Kenntnisse eine sicherere Vergleichung ermöglichen.

Von einer Elementaranalyse habe ich vorläufig Abstand genommen, da dieselbe bei Cholesterinen zur Aufstellung einer Formel nicht ausreicht, worauf schon zu wiederholtenmalen, insbesondere von Schulze und Barbieri, Hesse und Liebermann aufmerksam gemacht wurde. Auch die von Arnaud angegebenen Zahlen berechtigen nicht zur Aufstellung der von ihm gewählten Formel.

Was die Ausbeute an Hydrocarotin anbelangt, so erhielt ich aus 77 Kg. gereinigter, frischer Möhren (= 602 Stück) gegen 8 Grm. wasserhaltiger Substanz, was etwa einem Gehalte von 0·01 Procent entspricht. Hiezu ist zu bemerken, dass sowohl die Presslinge als auch die Bleiniederschläge nach der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff noch mit Alkohol ausgezogen wurden, wodurch noch Fett und bei weiterer Verarbeitung eine nicht unerhebliche Menge von Hydrocarotin erhalten wurde, die bei obiger Angabe mit einbegriffen ist.

Husemann hat dem Hydrocarotin insbesondere desshalb seinen Namen gegeben, da er der Ansicht war, dass es zum Carotin, dem rothen Farbstoff der Möhren, in näherer Beziehung stehe. Er gab an, dass das Tribromid des Hydrocarotins mit alkoholischer Kalilösung unter Austritt von Bromwasserstoff einen rothen Körper liefere, der wahrscheinlich Carotin sei. Nachdem nun das Hydrocarotin als Cholesterin erkannt war,

musste es um so interessanter erscheinen, die Richtigkeit dieser Angabe zu überprüfen. Die Darstellung des Bromides wurde genau so ausgeführt, wie dies Wislicenus und Moldenhauer für Cholesterin angegeben haben.[1] Anfangs scheint sich kein Bromwasserstoff zu entwickeln, bei weiterem Bromzusatz tritt derselbe jedoch sehr deutlich in grosser Menge auf. Hierdurch sowohl, als durch das ganze übrige Verhalten beim Bromiren unterscheidet sich das Hydrocarotin sehr auffallend vom gewöhnlichen Cholesterin. Es zeigten sich genau dieselben Erscheinungen, welche Liebermann beim Cholestol beschrieben hat. Man muss rasch, und stets in der Kälte arbeiten, der zum Umkrystallisiren verwendete Äther-Alkohol färbt sich braun und ein grosser Theil der Substanz verwandelt sich in harzige braune Massen. In Folge der hierdurch bedingten sehr geringen Ausbeute konnte die Substanz bis jetzt noch nicht analysirt werden. Das durch Umkrystallisiren völlig gereinigte Bromid stellt etwa centimeterlange, farblose, durchsichtige Nadeln dar, welche in Alkohol ziemlich leicht, sehr leicht in Äther und Schwefelkohlenstoff löslich sind. In kochender alkoholischer Kalilauge löst es sich ohne Farbenänderung auf. Beim Verdünnen mit Wasser fallen weisse Krystallschüppchen heraus, welche noch nicht näher untersucht wurden. Es entsteht somit bei dieser Reaction kein Carotin und die Beobachtung Husemann's muss daher durch eine Verunreinigung bedingt gewesen sein. Es gibt jedoch mehrere Gründe, welche dafür sprechen, dass dennoch ein näherer Zusammenhang zwischen Carotin und Hydrocarotin bestehen dürfte. Zunächst ist es sehr wahrscheinlich, dass die in der Möhre vorkommenden sogenannten Carotinkrystalle eigentlich Krystalle von Hydrocarotin sind, welche mit Carotin roth gefärbt erscheinen. Die sehr zahlreichen Gründe hiefür sind schon von Fröhde und Sorauer zusammengestellt werden (a. a. O.). Zwar ist Arthur Meyer[2] der gegentheiligen Ansicht, doch dürften seine Gründe kaum stichhaltig sein. Auch ist von A. F. W. Schimper[3] darauf auf-

---

[1] Lieb. Ann., Bd. 146.

[2] „Das Chlorophyllkorn u. s. w." Leipzig, Arthur Felix. 1883, S. 48 f. f.

[3] Untersuchungen über d. Chlorophyllkörner u. s. w. Pringsheim's Jahrbücher f wissensch. Botanik, Bd. 16, S. 124.

merksam gemacht worden, dass die in der Möhre vorkommenden Krystalle nicht mit dem Carotin Husemann's identisch sein können. Eine Zusammensetzung derselben in dem angegebenen Sinne würde aber jedenfalls für einen näheren Zusammenhang von Carotin und Hydrocarotin sprechen. Hiefür spricht ferner die leichte Überführbarkeit der Cholesterine in gefärbte Körper, was ja ihre zahlreichen Farbenreactionen nachweisen. Endlich ist das ganze chemische Verhalten, sowie der geringe Sauerstoffgehalt des Carotins, der von Arnaud sogar völlig geleugnet wird, ebenfalls sehr geeignet, diese Vermuthung zu unterstützen. Wenn auch durch alle diese Gründe kein Beweis erbracht wird, so lassen sie es doch berechtigt erscheinen, dem möglichen Zusammenhange von Carotin und Hydrocarotin nachzuforschen.

Was nun das Carotin selbst anbelangt, so war es mir bisher nicht möglich, dasselbe im krystallisirten Zustande zu erhalten und ich will daher vorläufig keine eigenen Angaben über dasselbe machen. Nicht unerwähnt möchte ich jedoch lassen, dass die Angabe Arnaud's, das Carotin sei ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, wohl noch genauerer Beweise bedürftig ist, trotzdem seine Belege sich kaum anders als in der eben angegebenen Weise deuten lassen. Es wäre wenigstens sehr auffallend, und eine bisher unerhörte Thatsache, dass ein Kohlenwasserstoff eine so intensive Farbe besitzt, wie das Carotin, da alle bis jetzt im reinen Zustande bekannten Kohlenwasserstoffe farblos sind.

Das Carotin beansprucht nicht nur in rein chemischer, sondern auch in phytochemischer Beziehung ein hohes Interesse. Es ist bekanntlich durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, welche es schön blau färbt, ausgezeichnet. Wenn nun auch manche andere Körper, insbesondere gewisse Chinone der aromatischen Reihe, dieselbe oder eine ähnliche Reaction zeigen, so wird doch durch den Umstand, dass im ganzen Pflanzenreiche ein rother Farbstoff sehr verbreitet ist, der das gleiche Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure zeigt, der Gedanke sehr nahe gelegt, dass man es hier häufig, wenn nicht gar durchgehends, mit Carotin zu thun habe. Rostafinski [1] hat

[1] Botan. Ztg., Bd. 39, S. 461: „Über den rothen Farbstoff einiger Chlorophyceen, sein sonstiges Vorkommen und seine Verwandtschaft zum Chlorophyll.“

bereits im Jahre 1881 darauf hingewiesen, dass dieser rothe Farbstoff stets in Zellen entsteht, welche vorher grün gewesen sind, woraus er auf einen Zusammenhang mit dem Chlorophyllfarbstoff schliest. Er hält ersteren sogar für ein Reductionsproduct des letzteren, welche Annahme aber doch wohl zu wenig begründet sein dürfte. Rostafinski führt eine grosse Zahl von Pflanzen an, welche den verschiedensten Abtheilungen des Pflanzenreiches angehören, und an welchen sich das eben beschriebene Verhalten beobachten lässt. Hiezu kommt, dass es zahlreiche rothe Früchte gibt, welche gleichfalls einen Farbstoff von den Eigenschaften des Carotins enthalten, der allem Anscheine nach aus Chlorophyll entsteht. Der Farbstoff, welcher sich in den Früchten des Paradiesapfels *(Lycopersicum esculentum)* vorfindet, ist 1874 von Millardet [1] sowohl in botanischer, als chemischer Hinsicht untersucht, und von ihm Solanorubin genannt worden. Die Eigenschaften desselben stimmen jedoch so vollständig mit denen des Carotins überein, dass nicht einen Augenblick an der Identität beider gezweifelt werden kann. (Auch die Gleichheit der Krystallgestalt ist verschiedenen Beobachtern aufgefallen; siehe z. B. Schimper a. a. O., S. 140.) Grandeau gibt zwar in der Arbeit Millardet's an (S. 5), dass der Körper Stickstoff und Schwefel enthalte. Doch vermuthet er selbst, dass letzterer aus dem zum Extrahiren verwendeten Schwefelkohlenstoff stammt, während der Stickstoff wahrscheinlich durch Verunreinigung mit einem Alkaloide zu erklären ist. Wenigstens erhielt ich aus Paradiesäpfeln völlig stickstofffreien Farbstoff. Übrigens gibt auch Arnaud, allerdings ohne nähere Begründung an, dass der Farbstoff von *Lycopersicum esculentum* Carotin sei. Millardet kommt nun auf Grund seiner Untersuchungen gleichfalls zu dem Schlusse, dass das Solanorubin (=Carotin) ein Abkömmling des Chlorophylls sein müsse (S. 4, 10, 19) und aus demselben entstehe. Hiezu stimmt nun in ganz auffallender Weise die von Arnaud aufgefundene Thatsache, dass das Carotin in den grünen Blättern der Pflanzen als Begleiter

---

[1] Note sur une substance colorante nouvelle in: Société des sciences naturelles de Nancy 1874. Auch im Buchhandel bei Berger-Levrault et Cp. Nancy 1876.

des Chlorophylls allgemein verbreitet ist. Ausserdem weisen auch alle mikroskopischen Untersuchungen über die Entstehung der rothen, in Wasser unlöslichen Farbstoffe der Pflanzen,[1] die wohl, bei der wahrscheinlich sehr allgemeinen Verbreitung des Carotins im Pflanzenreiche grossentheils als solches angesehen werden können, auf einen Zusammenhang desselben mit dem Chlorophyllfarbstoff hin. Sollte sich auch dann andererseits die vermuthete Beziehung des Carotins zum Hydrocarotin bestätigen, so würde hierdurch ein wichtiges Gebiet der Phytochemie der Erschliessung näher gerückt werden.

Aus obigen Auseinandersetzungen geht hervor, dass es für die Beantwortung der hier angeregten Fragen vor allem erforderlich ist, in das noch ziemlich verworrene Gebiet der Cholesterine grössere Klarheit zu bringen und die chemische Natur derselben genauer zu ergründen. Es scheint, dass es unter den vielen, noch unvollkommen untersuchten Körpern eine nicht geringe Zahl gibt, welche zu den Cholesterinen gezählt werden müssen. Ohne auf die zahlreichen hier möglichen Vermuthungen eingehen zu wollen, möchte ich nur auf vier Körper aufmerksam machen, welche mir einer Zugehörigkeit zu den Cholesterinen besonders verdächtig erscheinen. Es ist dies das Cynanchocerin, Cynanchin, Echicerin und Echitin, welche Körper zuletzt von Hesse[2] untersucht wurden. Das Verhalten derselben gegen Lösungsmittel, gegen concentrirte Schwefelsäure, das Aussehen der Krystalle und ihr Verhalten beim Schmelzen weisen mit grosser Wahrscheinlichkeit darauf hin, dass man es hier mit Cholesterinen zu thun hat. Es wäre gewiss sehr dankenswerth, wenn Hesse, falls er sich noch im Besitze von Substanz befinden sollte, durch Ausführung einer oder einiger Cholesterinreactionen die hier angeregte Frage beantworten würde. Das Cynanchocerin hat geradezu den Schmelzpunkt des gewöhnlichen Cholesterins. Sollten sich diese Körper nun wirklich als Cholesterine entpuppen, so würden die ganzen Cholesterine in zwei Gruppen, nämlich in linksdrehende und rechtsdrehende zerfallen. Zu den letzteren würde das

---

[1] S. hierüber z. B. Schimper's oben angeführte Arbeit.

[2] Lieb. Annal., Bd. 192, S. 182.

Isocholesterin ($[\alpha]_D = + 60°$) das Echicerin ($[\alpha]_D = + 63·75$) und das Echitin ($[\alpha_D = + 72·72$) zu zählen sein, während die übrigen den linksdrehenden zuzurechnen wären. (Vom Cynanchocerin und Cynanchin ist das Verhalten gegen polarisirtes Licht nicht bekannt). Eine Vergleichung der Eigenschaften der Cholesterine ergibt nun ferner eine sehr deutlich wahrnehmbare gradweise Steigerung derselben. So steigt z. B. der Schmelzpunkt der linksdrehenden Cholesterine von 125 (Quebrachol) bis 159 (Caulosterin), jener der rechtsdrehenden von 138·5 (Isocholesterin) bis 170 (Echitin.) Ganz ebenso verhält es sich auch mit dem optischen Drehungsvermögen. Hierdurch wird es sehr wahrscheinlich, dass die Cholesterine nicht, wie man bisher angenommen hat, isomer sind, sondern vielmehr zwei homologe Reihen bilden, von denen die eine die rechtsdrehenden, die andere die linksdrehenden enthält. Zur Begründung der hier geäusserten Ansichten bedarf es natürlich noch eingehender Untersuchungen, welche um so schwieriger ausführbar sind, als die meisten der hierher gehörigen Körper nicht leicht in grösserer Menge zu beschaffen sind. Es wäre daher sehr wünschenswerth, wenn diese Arbeit von mehreren Seiten in Angriff genommen werden würde. Ich selbst beabsichtige zunächst das gewöhnliche Cholesterin und das Hydrocarotin und im Anschlusse daran das Carotin einer näheren Untersuchung zu unterwerfen.

Es sei mir hier noch gestattet, Herrn Regierungsrath Prof. Dr. Ad. Weiss für die Unterstützung, welche er mir bei Beschaffung des Materials und der Literatur angedeihen liess, sowie Herrn Prof. Dr. F. W. Gintl für die Bereitwilligkeit, mit welcher er mir, wegen der gegenwärtig mangelhaften Unterbringung des pflanzenphysiologischen Institutes, die Einrichtungen seines Laboratoriums zur Verfügung stellte, meinen aufrichtigsten Dank auszudrücken.

Untersuchungen über Strychnin.

III. Abhandlung.

Von **W. F. Loebisch** und **P. Schoop.**

(Aus dem Laboratorium für angewandte medicinische Chemie der k. k. Universität Innsbruck.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. October 1886.)

Einwirkung von Zinkstaub auf Strychnin.

Wir haben Strychnin mit Zinkstaub destillirt und je nach der angewandten Temperatur auch verschiedene Reactionsproducte erhalten. Zunächst ergab sich, dass von den beiden im Strychninmolekül enthaltenen Sauerstoffatomen sich das eine ziemlich glatt mit Zinkstaub eliminiren lässt, während das zweite Sauerstoffatom erst bei gleichzeitigem Zerfall des Moleküls diesem entzogen werden kann.

Mischt man feingepulvertes Strychnin mit der zehnfachen Menge Zinkstaub und erhitzt die Mischung, dann tritt erst bei circa 400° C. die Reaction ein; sie verläuft am besten bei der Temperatur des geschmolzenen Bleies und im Vacuum. Es wurden 10 Grm. Strychnin mit 100 Grm. Zinkstaub (92%) sehr innig gemischt und die Masse, nachdem sie bei 120° C. einige Stunden getrocknet worden war, in ein Fractionskölbchen, welches eine sehr weite Abflussröhre und einen sehr kurzen Hals hatte, gebracht. Das Kölbchen stand in Verbindung mit einer Luftpumpe und wurde zuerst luftleer gepumpt; — unterdessen wurde das Bleibad soweit erhitzt, dass das Blei gerade zum Schmelzen kam und nun das Fractionskölbchen in dasselbe eingetaucht. Es entwickelte sich zuerst etwas Wasserstoff, dann destillirte ein schweres hellgelbes Öl in die Abzugsröhre. Nach ungefähr 30 Minuten nahm die Menge des Destillates nicht mehr zu und der Versuch wurde beendigt. Die Ausbeute an Destillat beträgt im Durchschnitt 40 Procent, während die im Kölbchen zurückblei-

bende Substanz noch ungefähr 30 Procent beträgt und durch Extraction mit Äther und Alkohol leicht gewonnen werden kann. Nimmt man die Destillation bei Atmosphärendruck vor, so ist die Ausbeute bedeutend geringer.

Das erhaltene dickflüssige Öl wurde, um es von übergerissenem Zinkstaub, sowie von etwas überdestillirtem Strychnin zu reinigen, in wenig Äther gelöst und das Filtrat durch Abdampfen vom Äther befreit. Das rückbleibende hellgelbe Öl wird beim Liegen an der Luft und bei höherer Temperatur bald braun gefärbt, wobei es gleichzeitig fest wird, es löst sich in Alkohol mit blauer Fluorescenz, bei grösserer Concentration der Lösung mit gelbgrüner Fluorescenz. Die Substanz zeigt noch basischen Charakter, indem sie sich in concentrirten Säuren löst, in verdünnten Mineralsäuren ist sie kaum löslich, leicht dagegen in Eisessig, in Wasser ist sie unlöslich.

Die Analyse der im Kohlensäurestrom bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz lieferte:

I. 0·2897 Grm. ergaben bei der Verbrennung 0·8303 Grm. Kohlensäure und 0·1709 Grm. Wasser.

II. 0·2997 Grm. ergaben 0·8622 Grm. Kohlensäure und 0·1822 Grm. Wasser.

III. 0·3186 Grm. gaben 25·2 Cctm. Stickstoff bei 21·0° C. und 709·9 Mm. Barometerstand.

IV. 0·2674 Grm. gaben 22·6 Cctm. Stickstoff bei 22·0° C. und bei 710·5 Mm. Barometerstand.

In hundert Theilen:

Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2O$	Gefunden I	II	III	IV
C 79·24	78·16	78·0	—	—
H 6·90	6·6	6·7	—	—
N 8·80	—	—	8·9	8·9
O 5·06	—	—	—	—

Der Körper ist somit um 1 Sauerstoffatom ärmer als das Strychnin, er gibt mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumbichromat die Strichnynreaction nicht mehr. Bei der Oxydation der Lösung desselben in Eisessig mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig entsteht ein Körper, welcher durch Zusatz

von nicht zu viel Wasser in gelben Flocken ausgeschieden wird. Schon verdünnte Salpetersäure wirkt auf denselben unter Bildung eines Nitrokörpers ein, rascher wirkt concentrirte Salpetersäure. Es ist bemerkenswerth, dass dieses Nitroproduct, welches sich auf Zusatz von Kalilauge braunroth färbt, in Wasser beträchtich schwerer löslich ist als das aus Strychnin mit concentrirter Salpetersäure erhältliche Product, welches sich in Kalilauge sofort zu einer tiefbraunrothen Flüssigkeit auflöst.

Wird die Mischung von Strychnin mit Zinkstaub gegen 500° C. erhitzt, so wird neben der Destillation eines dünnflüssigen gelben Öles eine beträchtliche Gasentwicklung bemerkbar. Bei schwacher Rothgluth bildet sich beinahe gar kein Öl mehr, sondern neben einem festen Körper entstehen nur mehr gasförmige Producte.

Destillation des Strychnins über rothglühenden Zinkstaub.

Es wurden 5 Grm. Strychnin mit dem zehnfachen Gewicht Zinkstaub und etwas Asbest innig vermischt und in eine an einem Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhre gebracht. Es wurde hierauf noch eine 30 Ctm. lange Schicht von mit Zinkstaub imprägnirten Asbest vorgelegt. Das offene Ende der Röhre stand in Verbindung mit Absorptionsgefässen, welche verdünnte Salzsäure und mit solchen, welche Bromwasser enthielten. Das nicht absorbirte Gas wurde in einem Gasometer aufgefangen. Nachdem die vorgelegte Zinkstaubasbestschichte auf mässige Rothgluth erhitzt worden war, wurde mit dem Erhitzen des Strychnins begonnen; sobald die ganze Röhre glühend war, wurde die Operation unterbrochen. An gasförmigen Producten wurde Wasserstoff, Äthylen, Acetylen und Ammoniak nachgewiesen. Der dem offenen Theile der Röhre zunächst liegende Theil derselben war mit einer Sublimation von gelben glänzenden Blättchen bedeckt, welche, wie sich bei weiterer Untersuchung ergab, aus nicht ganz reinem Carbazol bestanden. Der übrige Inhalt der Röhre war von ausgeschiedener Kohle geschwärzt. Jedoch ist nach vorstehend beschriebener Weise die Ausbeute an dem sublimirenden Körper sehr gering; besser führt man die Destillation in einem etwa 90 Ctm. langen eisernen Gasrohre von 8 Mm. Lichtung und im Vacuum aus, es bildet sich dabei mehr Carbazol,

wenn auch im Ganzen sehr wenig. Aus 25 Grm. Strychnin wurden in dieser Weise erhalten:

1. Aus dem mit verdünnter Salzsäure gefüllten Absorptionsgefässe etwa 3 Grm. Salmiak neben wenig Chlorhydrat einer organischen Base, welche sich mit Kalilauge in gelben Tröpfchen mit chinaldinähnlichem Geruch abscheiden liess.
2. Aus den mit Bromwasser gefüllten Absorptionsgefässen circa 7 Grm. Äthylenbromid mit wenig Acetylentetrabromid. Das Öl, welches neben dem Geruch nach Chloroform auch den nach Terpentin erkennen liess, wurde mit alkoholischem Kali gekocht; das entwickelte Gas in eine ammoniakalische Kupferoxydullösung eingeleitet ergab einen rothbraunen Niederschlag von Acetylenkupfer.
3. Durch Extraction des Röhreninhaltes mit heissem Alkohol wurde ein halbfestes Öl in der Menge von circa 4 Grm. erhalten.

Um aus diesem Extract das Carbazol abzuscheiden, zeigte sich das folgende Verfahren am zweckmässigsten. Die Masse wird im Paraffinbad in einem Kölbchen mit dem zehnfachen Gewicht reinen Ätzkalis auf circa 200° C. erhitzt. Hiebei lässt sich zwar nicht alles Carbazol gewinnen, jedoch ist das aus der Schmelze mit Wasser abgeschiedene Carbazol ziemlich rein. Aus circa 50⁰/₀igem Alkohol scheidet es sich in Blättchen aus, welche, aus sehr wenig Eisessig umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 230° C uncorr. zeigen (reines Carbazol schmilzt auf der anderen Seite desselben Thermometers bei 233° C. uncorr). Die Substanz gibt sämmtliche Reactionen des Carbazols. Sie ist in englischer Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich; auf Zusatz einer Spur von Salpetersäure entsteht eine intensive blaugrüne Färbung, ebenso auf Zusatz von Kaliumbichromat eine grüne Färbung. Wird die Lösung der Substanz in rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Gasentwicklung erwärmt, so bildet sich eine gelbe Lösung, aus welcher sich auf Zusatz von Wasser ein hellgelber Niederschlag ausscheidet. Derselbe färbt sich auf Zusatz von Kalilauge rothbraun und ist in der Kälte unlöslich, beim Kochen tritt allmälig Lösung ein; diese Eigenschaften stimmen genau auf das Tetranitrocarbazol von Graebe. In Essigäther ist der Körper wie das Carbazol leicht löslich;

diese Lösung zeigt ebenso wie die alkoholische Lösung schöne blaue Fluorescenz. Der Körper ist mit Wasserdämpfen flüchtig, genau wie dies auch beim Carbazol der Fall ist.

Wird die Substanz mit Vitriolöl bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden lang stehen gelassen, so bildet sich eine Sulfosäure, welche mit Salpetersäure keine Blaufärbung, sondern schwache Gelbfärbung gibt; genau so verhält sich auch die aus reinem Carbazol auf obige Weise dargestellte Sulfosäure.

Nachdem alle Eigenschaften des Körpers vollständig mit Carbazol übereinstimmen, haben wir geglaubt, von einer Analyse desselben Abstand nehmen zu dürfen. Es ist nämlich sehr schwer, aus dem alkoholischen Extract das Carbazol rein abzuscheiden, indem offenbar Homologe desselben, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, demselben beigemengt sind. Die geringste Quantität des Extractes gibt eine sehr intensive Grünfärbung mit Salpeterschwefelsäure, ohne dass aus dem ganzen Extract mehr als einige Centigramme reines Carbazol gewonnen werden konnten. Leider ist über die Oxydation des Carbazols noch nichts bekannt; wir haben aber constatirt, dass sowohl reines Carbazol, als auch das rohe Alkoholextract bei gleicher Behandlung mit Chromsäure in essigsaurer Lösung ähnliche Producte geben. Es entsteht hiebei in beiden Fällen ein mit nicht zu viel Wasser aus dem Reactionsproducte in braunen Flocken ausfällbarer Körper, der sich in Alkalien leicht auflöst. Die alkalische Lösung reducirt Silberlösung und färbt sich beim Liegen an der Luft rasch dunkelbraun.

Wir erhielten aus 2 Grm. Brucin, welche der Destillation über Zinkstaub im Vacuum unterworfen wurden, ebenfall seine Sublimation von Carbazol. Hiedurch wird die schon von Hanssen und Anderen nachgewiesene Verwandtschaft der beiden Alkaloide (Hanssen[1] hatte bei der Oxydation von Brucin sowohl, als von Strychnin in heisser verdünnter Schwefelsäure mit Chromsäure dieselbe Säure $C_{16}H_{18}N_2O_4$ erhalten) auch auf anderem Wege bestättigt.

Chinin in gleicher Weise destillirt, gab kein Carbazol. In der vorgelegten Salzsäure hatte sich dagegen etwas Chinolin

[1] Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1885. S. 777 und S. 1917.

angesammelt. Dasselbe schied sich auf Zusatz von Kalilauge in Tröpfchen aus, welche mit Wasserdämpfen destillirt, den charakteristischen Geruch zeigten und ebenso das Chromat in der bekannten Krystallform ergaben.

Trockene Destillation des Strychnins.

In der Hoffnung, bei Vermeidung des Sauerstoff entziehenden Zinkstaubes anstatt hauptsächlich Ammoniak, eine Pyridin- oder Chinolinbase zu erhalten, untersuchten wir auch die Producte der trockenen Destillation des Strychnins. Diese Versuche sind — obwohl wir nur die ersten Anfänge derselben hier skizziren können — insoferne bemerkenswerth, weil bei denselben beinahe keine Verkohlung des Strychnins stattfand.

Es wurden 5 Grm. Strychnin in eine Porzellanröhre gefüllt, und um eine zu rasche Verflüchtigung der Substanz zu verhindern, die am hinteren Ende mit einem Gypspfropfen verschlossene Röhre so in den Verbrennungsofen gelegt, dass gerade dieses Ende etwas tiefer war als die vordere Öffnung der Röhre. Die Verbindung der Absorptionsapparate und der Luftpumpe mit der Röhre geschah auf dieselbe Weise wie bei der Destillation mit Zinkstaub. Sobald der vordere Theil der Porzellanröhre auf eine Länge von etwa einem halben Meter glühend war, wurde das Strychnin zum Sieden gebracht. Während sich nun dieselben gasförmigen Producte wie früher bildeten, nämlich Wasserstoff, Äthylen, Acetylen und Ammoniak, war das flüssige Destillationsproduct verschieden von dem mit Zinkstaub erhaltenen.

Es liess sich wohl durch systematische Extraction des flüssigen Destillates mit 20 Procent Alkohol etwas Carbazol isoliren, doch war der Hauptkörper des Productes eine Substanz, welche die Farbenreactionen des Carbazols mit Salpetersäure nicht lieferte. Dieselbe färbte sich an der Luft rasch braun bis schwarz; wurde die Substanz aber mit concentrirter Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt, so entstand ein Nitrokörper, welcher sich gerade wie Tetranitrocarbazol verhält.

Bei der Digestion des flüssigen Destillationsproductes mit verdünnter heisser Salzsäure wurde demselben eine Base ent-

zogen, welche aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Wasserdämpfen abgetrieben werden konnte und mit sämmtlichen Alkaloidreagentien Niederschläge lieferte, jedoch ist die Ausbeute an derselben sehr gering gewesen. Es ist wahrscheinlich, dass bei der trockenen Destillation des Strychnins auch etwas Pyrrol entsteht, indem die Salzsäure in der Vorlage namentlich beim Eindampfen viel eines rothen amorphen Körpers abschied, der vielleicht mit Pyrrolroth identisch ist.

Das Resultat der unter verschiedenen Bedingungen vorgenommenen Destillationen lässt sich also kurz dahin zusammenfassen, dass sowohl bei der Zinkstaubdestillation, wie bei der trockenen Destillation die Ausbeute an nicht gasförmigen Producten grösser ist bei Anwendung des Vacuums, als bei gewöhnlichem Atmosphärendruck. Während die Destillation über Zinkstaub hauptsächlich nur Carbazol neben gasförmigen Producten liefert, entsteht bei der trockenen Destillation nur wenig Carbazol, dagegen sehr viel eines Körpers, der die Carbazolreaction nicht mehr gibt, jedoch eine entsprechende Nitroverbindung.

Wir wurden zu den vorstehenden Mittheilungen veranlasst, zunächst weil der Eine von uns in Folge veränderter Stellung an der gemeinsamen Untersuchung des Strychnins nicht ferner theilnehmen kann, andererseits hielten wir den Nachweis des Carbazols in den Destillationsproducten des Strychnins für interessant genug, um denselben bekannt zu geben.

Es war wohl kaum zu bezweifeln, dass die Säure von Hanssen, welche einen guten Schritt zur Erkenntniss des Strychnins darstellt, in Carbazol übergeführt werden kann. Thatsächlich lieferte dieselbe, auf bekannte Weise mit Zinkstaub erhitzt, ein Destillat, welches die grösste Ähnlichkeit mit dem aus Strychnin erhältlichen zeigte. In dem hellgelben Öl war eine feste krystallinische Substanz eingelagert, diese gab alle Reactionen des Carbazols, wie sie oben beschrieben wurden. Bei der Bildung des Destillates war zugleich starke Gasentwicklung bemerkbar und wurden in dem Gasgemische Acetylen und Kohlensäure neben Kohlenoxyd nachgewiesen.

Da Hanssen keine näheren Angaben über die Ausführung der Oxydation des Strychnins gibt und es vielleicht gerade auf die Concentration der zur Oxydation verwendeten Säure ankommen kann, wollen wir

nicht unterlassen, die Mengenverhältnisse, welche bei unserem Versuche eingehalten wurden, anzugeben. Es wurden 10 Grm. Strychnin in 45 Grm. englischer Schwefelsäure gelöst in 1000 CC. Wasser eingetragen; hiezu wurden 30 Grm. Chromsäure in 200 CC. Wasser gelöst zugesetzt. Das Gemisch wurde beim Erwärmen am Wasserbad zuerst blutroth gefärbt, nach einiger Zeit verschwand diese Färbung, die Flüssigkeit wurde braun. Dann begann, nachdem das Gemisch heiss geworden, die Kohlensäureentwicklung. Nach etwa $2^1/_2$-stündiger Digestion am Wasserbade hörte die Gasentwicklung auf. Bei der weiteren Bearbeitung, die nach Hanssens Angabe erfolgte, wurden 3·0 Grm. der Säure als braunes Pulver erhalten, dieselbe war in Wasser leicht löslich und hinterliess beim Verbrennen keinen Rückstand.

Wenn man nun in Betracht zieht, dass Hanssen's Säure in englischer Schwefelsäure gelöst mit Salpetersäure keine Färbung gibt, dass dieselbe unter gleichen Umständen mit Kaliumbichromat eine schwache röthliche Färbung liefert, darf man wohl kaum den Carbazolkern fertig gebildet in derselben annehmen. Der Umstand, dass Hanssen's Säure mit Natronkalk erhitzt, starken Indolgeruch gibt, mit Zinkstaub destillirt aber unter gleichzeitiger Abspaltung von Acetylen und Kohlensäure Carbazol liefert, führt zur Vermuthung, dass Indolderivate auf obige Weise in Carbazol übergeführt werden können.

Über die zu einer singularitätenfreien ebenen algebraischen Curve gehörigen ϑ-Functionen.

Von Dr. **Georg Pick,**
Privatdocent an der deutschen Universität zu Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1886.)

Die Aufgabe der hier folgenden Mittheilung, welche sich unmittelbar auf eine vor Kurzem in diesen Berichten veröffentlichte Notiz[1] stützt, soll es sein, die ϑ-Functionen, welche das Umkehrproblem der zu einer ebenen Curve gehörigen Abel'schen Integrale zur Lösung bringen, in covarianter Form auszudrücken. Im weiteren Verlaufe der Untersuchung sollen dann an Stelle der ϑ-Functionen andere „intermediäre" Functionen eingeführt werden, welche mit voller Berechtigung als Abel'sche σ-Functionen bezeichnet werden können, insofern sie das wahre Analogon der Weierstrass'schen elliptischen,[2] sowie der Klein'schen hyperelliptischen σ-Functionen[3] darstellen. In der Durchführung beschränke ich mich auf ϑ-Functionen geraden Charakters, da es sich mir einzig und allein um eine erste Darlegung[3] der hier auftretenden Formen, insbesondere des modificirten Integrals dritter Gattung, handelt, und anderseits die Behandlung der ungeraden ϑ-Functionen keinerlei wesentlich neue Principien erfordert.

1.

Es sei

$$a_x^n = 0$$

die Gleichung einer ebenen Curve n^{ter} Ordnung ohne Doppel-

---

[1] „Über die Abel'schen Integrale dritter Gattung etc.", Juli-Heft, 1886.

[2] Weierstrass — Schwarz, „Formeln und Lehrsätze zum Gebrauche in der Theorie der elliptischen Functionen." Göttingen, 1883.

[3] F. Klein, „Über hyperelliptische Sigmafunctionen," Math. Ann. Band XXVII.

und Rückkehrpunkte, deren Geschlecht also $p = \frac{(n-1)(n-2)}{2}$ ist. Es sei ferner z, (z_1, z_2, z_3) ein beliebiger Punkt der Curve. Durch denselben werde die Tangente gelegt, und dann durch die übrigen $(n-2)$ Schnittpunkte dieser Tangente mit der Curve eine Curve $(n-2)^{\text{ter}}$ Ordnung gelegt, welche die Grundcurve noch in p Punkten je einfach berührt. Jede derartige Curve definirt bekanntlich ein System unterer Grenzen für die in die Argumente einer ϑ-Function eintretenden Abel'schen Integrale erster Gattung.[1] Wir wählen unter den möglichen Curven eine solche, welche zu einer geraden ϑ-Function führt, und bezeichnen die Gleichung derselben mit

$$f(z, x) = 0$$

unter z den oben angenommenen Punkt, unter x (d. i. x_1, x_2, x_3) einen variablen Punkt verstanden.

Der Ausdruck $f(z, x)$ ist eine irrationale Covariante der Grundform a_x^n, wie unmittelbar aus der Entstehung desselben hervorgeht.

Von den Schnittpunkten der beiden Curven $a_x^n = 0$, $f(z, x) = 0$ bezeichnen wir die auf der Tangente an z gelegenen mit

$$w', w'', \ldots w^{(n-2)},$$

die p übrigen (doppelt zählenden) mit

$$z', z'', \ldots z^{(p)}.$$

Es sei nun die zugehörige ϑ-Function einfach mit ϑ bezeichnet, so gehen wir von der bekannten Grundformel

$$\frac{\vartheta\left(\int_z^x - \int_{z'}^{x'} - \ldots - \int_{z^{(p)}}^{x^{(p)}}\right) \vartheta\left(\int_z^y - \int_{z'}^{y'} - \ldots - \int_{x^{(p)}}^{y^{(p)}}\right)}{\vartheta\left(\int_z^x - \int_{z'}^{y'} - \ldots - \int_{z^{(p)}}^{y^{(p)}}\right) \vartheta\left(\int_z^y - \int_{z'}^{x'} - \ldots - \int_{z^{(p)}}^{x^{(p)}}\right)} = \sum_{r=1}^{p} \Pi_{xy}^{x^{(r)} y^{(r)}} \qquad 1)$$

aus. Hierin ist unter $\Pi_{xy}^{x^{(r)} y^{(r)}}$ ein Integral dritter Gattung verstanden mit den Grenzen x, y und den Unstetigkeitspunkten $x^{(r)} y^{(r)}$,

---

[1] Clebsch — Gordan, „Abel'sche Functionen", Leipzig bei Teubner. Vergl. daselbst auch die später zu benützende Grundformel.

welches directe Vertauschung von Parameter und Argument zulässt, und durch das Verschwinden gewisser Periodicitätsmoduln charakterisirt ist. Wir können dasselbe folgendermassen schreiben[1]:

$$\left.\begin{aligned}\Pi_{xy}^{x^{(r)}y^{(r)}} = \int_y^x \int_{y^{(r)}}^{x^{(r)}} \frac{(k\zeta d\zeta)}{a_k a_\zeta^{n-1}} \cdot \frac{(k'\zeta' d\zeta')}{a_{k'} a_{\zeta'}^{n-1}} \cdot \\ \frac{\sum_{\lambda=1}^{n} a_\lambda a_\zeta^{\lambda-1} a_{\zeta'}^{n-\lambda} . b_h b_\zeta^{n-\lambda} b_{\zeta'}^{\lambda-1} - \sum_{\mu=1}^{n-1} a_h^2 a_\zeta^{\mu-1} a_{\zeta'}^{n-\mu-1} \cdot b_\zeta^{n-\mu} b_{\zeta'}^{\mu} + (h\zeta\zeta')^2 \varphi(\zeta,\zeta')}{n.(h\zeta\zeta')^2}\end{aligned}\right\} \quad 2)$$

wobei $\varphi(\zeta, \zeta')$ eine ganze, homogene Function $(n-3)^{\text{ten}}$ Grades jeder der beiden Coordinatenreihen von ζ und ζ' bedeutet, welche ausserdem in ζ und ζ' symmetrisch ist.

Nun bestimmen wir die Punkte $x^{(r)}$ und $y^{(r)}$ durch die Gleichungen

$$\int_{z'}^{x'} + \dots + \int_{z^{(p)}}^{x^{(p)}} = \int_z^x$$

$$\int_{z'}^{y'} + \dots + \int_{z^{(p)}}^{y^{(p)}} = \int_z^y,$$

welche für jedes Integral erster Gattung stattfinden sollen. Man findet die so definirten Punkte durch folgende Construction. Der Punkt x werde mit z durch eine gerade Linie verbunden, und die $(n-2)$ weiteren Schnittpunkte derselben mit der Grundcurve mit

$$u', u'', \dots u^{(n-2)}$$

bezeichnet. Durch diese und die p Punkte $z^{(p)}$ werde eine Curve $(n-2)^{\text{ter}}$ Ordnung gelegt, die hiedurch vollkommen bestimmt ist; sie hat noch weitere p Punkte mit der Grundcurve gemein, welches eben die gesuchten $x^{(r)}$ sind. In gleicher Weise werden die Punkte $y^{(r)}$ aus dem Punkte y abgeleitet, wobei die Schnittpunkte der Geraden zy mit der Grundcurve

$$v', v'', \dots v^{(n-2)}$$

heissen mögen.

---

[1] Vergl. die Eingangs citirte Notiz im Juli-Heft 1886 dies. Ber.

Nach solcher Bestimmung verwandelt sich Gleichung 1) in

$$\log\left\{\left(\frac{\vartheta(\int_y^x)}{\vartheta}\right)^2\right\} = -\sum_{r=1}^{p} \Pi_{xy}^{x^{(r)}y^{(r)}};$$

unter ϑ ist der Werth unserer ϑ-Function verstanden, wenn sämmtliche pArgumente gleich 0 werden.

Nun ist nach der Definition der Punkte x^r und $y^{(r)}$ die aus den $u^{(s)}$ und den $x^{(r)}$ bestehende Gruppe von $p+n-2$ Punkten, ebensowohl wie die aus den $v^{(s)}$ und den $y^{(r)}$ bestehende Gruppe jener Gruppe corresidual, welche aus den $w^{(s)}$ und den $z^{(r)}$ zusammengesetzt ist. Jene beiden Gruppen sind also auch untereinander corresidual; es besteht also nach dem Abel'schen Theorem die Gleichung

$$\sum_{r=1}^{p} \Pi_{xy}^{x^{(r)}y^{(r)}} + \sum_{s=1}^{n-2} \Pi_{xy}^{u^{(s)}v^{(s)}} = -\log\Phi.$$

Die Beschaffenheit der Function Φ ist dabei die folgende. Sie ist rational in den Coordinaten der Punkte x und y; sie verschwindet, wenn x in einen der Punkte $v^{(s)}$ oder $y^{(r)}$ rückt, resp. wenn y in einen der Punkte $u^{(s)}$ oder $x^{(r)}$ rückt; sie wird unendlich, wenn x mit einem der Punkte $u^{(s)}$ oder $x^{(r)}$, resp. y mit einem der Punkte $v^{(s)}$ oder $y^{(r)}$ zusammenfällt.

Hiernach lautet jetzt unsere Hauptgleichung

$$\log\left\{\left(\frac{\vartheta(\int_y^x)}{\vartheta}\right)^2\right\} = \log\Phi + \sum_{s=1}^{n-2} \Pi_{xy}^{u^{(s)}v^{(s)}}. \qquad 3)$$

2.

Es muss nun unsere Aufgabe sein, die in Gleichung 3) auf der rechten Seite auftretende Integralsumme auszuwerthen. Zu diesem Zwecke bemerken wir vor Allem, dass die Punkte $u^{(r)}$ resp. $v^{(r)}$ in der Art gefunden werden können, dass man in die Gleichung der Grundcurve für die laufenden Coordinaten

$$x+\rho z \text{ resp. } y+\rho z$$

einsetzt; die entstehenden Gleichungen für ρ haben immer eine Wurzel gleich Null und eine gleich Unendlich; die übrigen liefern die $(n-2)$ Punkte $u^{(s)}$ resp. $v^{(s)}$. Wir werden nun die ent-

sprechende Umgestaltung in dem Ausdrucke 2) für Π unter dem Integralzeichen vornehmen können, indem wir für ζ'

$$\zeta' + \rho z$$

einsetzen. Die Summation in der Gleichung 3) verwandelt sich dann in eine Summation über sämmtliche Wurzeln der Gleichung $(n-1)^{\text{ten}}$ Grades für ρ

$$(a_{\zeta'} + \rho a_z)^n = 0,$$

mit Ausnahme der Wurzel $\rho = 0$; eine Summation, welche nun unter dem Integralzeichen auszuführen ist. Wir erleichtern diese Arbeit in beträchtlicher Weise, indem wir den in 2) vorkommenden ganz willkürlichen Punkt h ein für allemal mit z zusammenfallen lassen.

Hierauf besteht der Integrand von 2) aus drei Factoren, von welchen der erste ρ überhaupt nicht enthält; der zweite lautet

$$\frac{(k', \zeta' + \rho z, d\zeta' + d\rho . z)}{a_{k'}(a_{\zeta'} + \rho a_z)^{n-1}}.$$

Wir werden hierin $k' = z$ sëtzen, worauf der Factor einfach

$$= \frac{(z\zeta' d\zeta')}{a_z(a_{\zeta'} + \rho a_z)^{n-1}}$$

wird. Endlich der dritte Factor möge abgekürzt durch

$$\frac{\psi(z, \zeta, \zeta' + \rho z)}{n(z, \zeta, \zeta' + \rho z)^2} + \frac{1}{n}\varphi(\zeta, \zeta' + \rho z)$$

in leicht verständlicher Weise bezeichnet werden. Wir erinnern dabei vor Allem an die aus der Eingangs citirten Mittheilung bekannte Thatsache, dass

$$\psi(z, \zeta, z) = 0$$

ist, weil z einen Punkt der Grundcurve bedeutet. Es ist desshalb $\psi(z, \zeta, \zeta' + \rho z)$ ein Polynom blos vom $(n-2^{\text{ten}}$ Grade in ρ. Hingegen ist $\varphi(\zeta, \zeta' + \rho z)$ vom $(n-3)^{\text{ten}}$ Grade in ρ.

Wenn wir jetzt den zweiten und dritten Factor zuzammenfassen, so trennt sich der von ρ unabhängige Factor

$$\frac{(z\zeta' d\zeta')}{(z\zeta\zeta')^2}$$

ab unter Zurücklassung von

$$\frac{1}{na_z(a_{\zeta'}+\rho a_z)^{n-1}}\{\psi(z,\ \zeta,\ \zeta'+\rho z)+(z\zeta\zeta')^2\varphi(\zeta,\ \zeta'+\rho z)\}.$$

Wir bezeichnen nun das Polynom $(n-1)^{\text{ten}}$ Grades $(a_{\zeta'}+\rho a_z)^n$ kurz mit

$$f(\rho),$$

so dass

$$na_z(a_{\zeta'}+\rho a_z)^{n-1}=f'(\rho).$$

Ferner sei abkürzend gesetzt

$$\psi(z,\ \zeta,\ \zeta'+\rho z)=\psi(\rho)$$
$$\varphi(\zeta,\ \zeta'+\rho z)=\varphi(\rho).$$

Die Summe ist nun zu erstrecken über alle Wurzeln von $f(\rho)=0$ mit Ausnahme von $\rho=0$. Es ist nun aber

$$\Sigma\frac{\psi(\rho)}{f'(\rho)}\cdot\frac{1}{\sigma-\rho}=\frac{\psi(\sigma)}{f(\sigma)},$$
$$\Sigma\frac{\varphi(\rho)}{f'(\rho)}\cdot\frac{1}{\sigma-\rho}=\frac{\varphi(\sigma)}{f(\sigma)},$$

für jeden Werth von σ, wenn die Summationen über sämmtliche Wurzeln von $f(\rho)=0$ ausgedehnt werden. Wenn wir beide Gleichungen mit σ multipliciren und zur Grenze für unendliche σ übergehen, so ergibt sich in bekannter Weise

$$\Sigma\frac{\psi(\rho)}{f'(\rho)}=\left[\frac{\sigma\psi(\sigma)}{f(\sigma)}\right]_{\sigma=\infty}$$
$$\Sigma\frac{\varphi(\rho)}{f'(\rho)}=0.$$

Hieraus geht der Werth der fraglichen Summe hervor; sie wird gleich

$$\left[\frac{\sigma\psi(\sigma)}{f(\sigma)}\right]_{\sigma=\infty}-\frac{\psi(0)}{f'(0)}-(z\zeta\zeta')^2\frac{\varphi(0)}{f'(0)}.$$

Es ergibt sich nun leicht

$$\left[\frac{\sigma\psi(\sigma)}{f(\sigma)}\right]_{\infty} = \frac{n\,.\,a_z a_{\zeta'}^{n-1}\,.\,b_z b_{\zeta'}^{n-1}}{n a_z a_{\zeta'}^{n-1}},$$

so dass endlich die gesammte aus der Summation des Productes aus dem zweiten und dritten Factor hervorgehende Grösse die Gestalt annimmt

$$\frac{(z\zeta' d\zeta')}{a_z a_{\zeta'}^{n-1}}\cdot\frac{n\,.\,a_z a_{\zeta'}^{n-1}\,.\,b_z b_{\zeta'}^{n-1} - \psi(z,\zeta,\zeta') - (z\zeta\zeta')^2\varphi(\zeta,\zeta')}{n(z\zeta\zeta')^2}.$$

Man bemerke nun, dass in

$$\frac{(z\zeta' d\zeta')}{a_z a_{\zeta'}^{n-1}}$$

für z wieder der ganz willkürliche Punkt k' gesetzt werden kann, weil dieser Ausdruck ja bekanntlich von z ganz unabhängig ist.

Bevor wir jetzt das Endresultat der Summation anschreiben, müssen wir über die Grenzen der Integration nach ζ' im Klaren sein. Nun war jedes einzelne Integral nach $\zeta'+\rho z$ von $y+\rho z$ bis $x+\rho z$ zu integriren. Unsere jetzige Integrationsvariable ist ζ', wesshalb jetzt also die Grenzen einfach y und x sind. Sonach lautet unser schliessliches Summationsresultat

$$\sum_{s=1}^{n-2}\Pi_{xy}^{u^{(s)}v^{(s)}}$$

$$=\int_y^x\int_y^x \frac{(k\zeta d\zeta)}{a_k a_\zeta^{n-1}}\cdot\frac{(k'\zeta' d\zeta')}{a_{k'} a_{\zeta'}^{n-1}}\cdot\frac{n a_z a_{\zeta'}^{n-1}\,.\,b_z b_{\zeta'}^{n-1} - \sum\limits_{\lambda=1}^{n} a_z a_\zeta^{\lambda-1} a_{\zeta'}^{n-\lambda}\,.\,b_z b_\zeta^{n-\lambda} b_{\zeta'}^{\lambda-1} + \sum\limits_{\mu=1}^{n-1} a_z^2 a_\zeta^{\mu-1} a_{\zeta'}^{n-\mu-1}\,.\,b_\zeta^{n-\mu} b_{\zeta'}^{\mu} - (z\zeta\zeta')^2\varphi(\zeta,\zeta')}{(z\zeta\zeta')^2}$$

Dieses Doppelintegral soll fortan mit

$$\Pi(x, y)$$

bezeichnet werden.

Es ergibt sich also jetzt folgender Ausdruck für die ϑ-Function:

$$\left(\frac{\vartheta(\int_y^x)}{\vartheta}\right)^2 = \Phi \,.\, e\pi^{(x,y)}. \qquad 4)$$

Es würde nun eine nähere Untersuchung von Φ zu folgen haben, welche ich indess für eine spätere Gelegenheit mir vorbehalte. Hier muss nur das eine aus der Entstehungsweise von Φ sofort ersichtliche Resultat hervorgehoben werden, dass Φ eine irrationale Covariante der Grundform a_x^n ist.

3.

Von dem erhaltenen Ausdruck der ϑ-Function ist der Übergang leicht zu jener Function, welche als σ-Function (mit der gleichen Charakteristik) bezeichnet werden soll. Von dieser wollen wir zu ihrer Definition festsetzen: dass sie erstens der gleichen Relation 1) genüge wie ϑ selbst, mit dem Unterschiede, dass darin für $\Pi_{xy}^{x^{(r)}y^{(r)}}$ das Normalintegral $Q_{xy}^{x^{(r)}y^{(r)}}$ (der Eingangs citirten Mittheilung) zu stehen hat; dass sie zweitens gleich Eins werde, wenn ihre sämmtlichen Argumente verschwinden.

Offenbar gilt dann für die σ-Function die Formel

$$[\sigma(\int_y^x)]^2 = \Phi \,.\, e^{Q(x,y)},$$

wobei $Q(x, y)$ die durch folgende Gleichung definirte Function bedeutet:

$$Q(x, y) = \int_y^x \int_y^x \frac{(k\zeta d\zeta)}{a_k a_\zeta^{n-1}} \cdot \frac{(k'\zeta' d\zeta')}{a_{k'} a_{\zeta'}^{n-1}} \cdot \frac{n a_z a_{\zeta'}^{n-1} \, . \, b_z b_{\zeta'}^{n-1} - \sum\limits_{\lambda-1}^{n} a_z a_\zeta^{\lambda-1} a_{\zeta'}^{n-\lambda} \, . \, b_z b_\zeta^{n-\lambda} b_{\zeta'}^{\lambda-1} + \sum\limits_{\mu=1}^{n-1} a_z^2 a_\zeta^{\mu-1} a_{\zeta'}^{n-\mu-1} \, . \, b_\zeta^{n-\mu} b_{\zeta'}^{\mu}}{n(z\zeta\zeta')^2}.$$

Ich habe nun nur noch das Eine ausdrücklich zu bemerken, dass die gefundenen Formeln für die ϑ- und σ-Functionen natürlich ganz unabhängig sein müssen von dem willkürlich auf der Curve angenommenen Hilfspunkt z.

Aufstellung einer Differentialgleichung, welcher die Wurzeln der Gleichungen für die Theilung der elliptischen Perioden als Functionen des Moduls genügen.[1]

Von Dr. **Adolf Migotti,**
Professor an der k. k. Universität in Czernowitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. October 1886.)

Wenn man unter Ω und Ω' die Perioden der elliptischen Function sinam (u, c), und unter p, q, n irgend welche ganze Zahlen versteht, so sind die Grössen:

$$\alpha = \operatorname{sinam}\left(\frac{p\Omega + q\Omega'}{n}, c\right) \tag{1}$$

algebraische Functionen von c. Es ist der Zweck der vorliegenden Notiz, zu zeigen, dass alle diese algebraischen Functionen von c einer und derselben Differentialgleichung zweiter Ordnung als particuläre Integrale genügen.

Wie Abel[2] gezeigt hat, sind diejenigen elliptischen Integrale dritter Gattung:

$$\Pi(x, \alpha) = \alpha . \Delta(\alpha) . \int \frac{dx}{(x^2 - \alpha^2) . \Delta(x)}, \tag{2}$$

deren Parameter α mit dem Modul c in einer Beziehung stehen, wie sie durch eine Gleichung von der Form 1) ausgedrückt wird, auf ein Integral erster Gattung und den Logarithmus einer algebraischen Function von x reducibel. Die Reductionsformel hat dann die Gestalt:

---

[1] Diese Abhandlung wurde nach dem Tode des Verfassers von Herrn Dr. Oscar v. Lichtenfels der kaiserl. Akademie der Wissenschaften eingesendet.

[2] Précis d'une théorie des fonct. ell. Chap. III.

$$\Pi(x,\alpha) = k \cdot \int \frac{dx}{\Delta(x)} + \frac{1}{2m} \log \frac{f(x)+\varphi(x).\Delta(x)}{f(x)-\varphi(x).\Delta(x)}, \tag{3}$$

worin k von α und c abhängig, m eine ganze Zahl ist, und die beiden ganzen Functionen $f(x)$ und $\varphi(x)$, von denen die eine gerade, die andere ungerade ist, die Gleichung:

$$f(x)^2 - \varphi(x)^2 . \Delta(x)^2 = (x^2 - \alpha^2)^m$$

befriedigen. Diese Identität liefert umgekehrt, durch Elimination der Coëfficienten von f und φ, die algebraische Gleichung, welcher α als Function von c genügt.

Lässt man x einen geschlossenen Weg beschreiben, so dass an das Integral dritter Gattung auf der linken Seite von 3) gewisse Vielfache der elliptischen Periodicitätsmoduln:

$$\Pi = 4\alpha\Delta(\alpha).\int_0^1 \frac{dx}{(x^2-\alpha^2)\Delta(x)}, \quad \Pi' = -2\alpha\Delta(\alpha)\int_1^{\frac{1}{c}} \frac{dx}{(x^2-\alpha^2)\Delta(x)}, \tag{4}$$

und des logarithmischen Periodicitätsmoduls πi treten, so treten — da das System der Verzweigungs- und Querschnitte für beide Seiten dasselbe ist — an das Integral erster Gattung rechts dieselben Vielfachen von Ω und Ω', während der Logarithmus um ein bestimmtes rationales Vielfache von πi vermehrt wird. Es besteht also eine Gleichung von der Form:

$$a.\Pi + b.\Pi' + r.\pi i = a.k.\Omega + b.k.\Omega' + s\pi i$$

für alle möglichen ganzen Zahlen a, b, r und je eine entsprechende rationale Zahl s. Differenzirt man diese Gleichung nach c, so ergeben sich daraus, weil r und s von c unabhängig sind, a und b beliebig sein können, die beiden Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\Pi}{dc} &= \Omega . \frac{dk}{dc} + k . \frac{d\Omega}{dc} . \\ \frac{d\Pi'}{dc} &= \Omega' . \frac{dk}{dc} + k . \frac{d\Omega'}{dc} . \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Differenzirt man andererseits den Ausdruck für Π, welchen die erste der Gleichungen (4) enthält, nach c unter der Voraussetzung, dass α eine Function von c ist, so erhält man nach erfolgter Reduction der neu auftretenden Integrale auf die Normal-

formen und mit Benützung der bekannten Beziehung zwischen dem Periodicitätsmodul E des Integrals zweiter Gattung und Ω:

$$\frac{d\Pi}{dc} = \frac{c(1-\alpha^2)}{\Delta(\alpha)}\cdot\frac{d(c\alpha)}{dc}\cdot\Omega + \frac{1}{\Delta(\alpha)}\left[c^2\alpha(1-\alpha^2)-c(1-c^2)\frac{d\alpha}{dc}\right]\cdot\frac{d\Omega}{dc}\cdot$$

Man überzeugt sich ferner leicht — etwa durch Ausführung der Substitution $c'^2y^2+c^2x^2 = 1$, wodurch Π' in ein Integral mit den Grenzen 0 und 1, dem Modul c' und dem Parameter

$$\alpha'^2 = \frac{1-c^2\alpha^2}{c'^2}$$

übergeht — dass die eben aufgestellte Gleichung richtig bleibt, wenn Ω durch Ω', Π durch Π' ersetzt wird. Setzt man also die beiden Werthe von $\frac{d\Pi}{dc}$ einander gleich, so ergibt sich:

$$\left[\frac{c(1-\alpha^2)}{\Delta(\alpha)}\cdot\frac{d(c\alpha)}{dc}-\frac{dk}{dc}\right]\cdot\Omega +$$

$$+\left\{\frac{1}{\Delta(\alpha)}\left[c^2\alpha(1-\alpha^2)-c(1-c^2)\frac{d\alpha}{dc}\right]-k\right\}\cdot\frac{d\Omega}{dc} = 0 \qquad 6)$$

und nach der eben gemachten Bemerkung bleibt auch diese Gleichung giltig, wenn Ω mit Ω' vertauscht wird. Da aber die Determinante $\Omega\frac{d\Omega'}{dc}-\Omega'\frac{d\Omega}{dc}$ einen von Null verschiedenen Werth hat, so können die beiden so erhaltenen Gleichungen nur dann zusammen bestehen, wenn die Coëfficienten von Ω und $\frac{d\Omega}{dc}$ einzeln gleich Null sind. Dasselbe Resultat ergibt sich auch ohne Zuziehung der zweiten aus 6) durch die erwähnte Vertauschung hervorgehenden Gleichung ohneweiters daraus, dass die Gleichung 6), wenn sie nicht in der angegebenen Weise eine identische wäre, für log Ω einen Ausdruck durch das Integral einer algebraischen Function von c liefern würde, der überdies von der zwischen α und c stattfindenden Relation abhängt. Es muss also:

$$k = \frac{1}{\Delta(\alpha)}\left[c^2\alpha(1-\alpha^2)-c(1-c^2)\frac{d\alpha}{dc}\right],$$

$$dk = \frac{c(1-\alpha^2)}{\Delta(\alpha)}\cdot\frac{d(c\alpha)}{ac}$$

sein, und daraus folgt unmittelbar die gesuchte Differentialgleichung für α in der Form:

$$\frac{d}{dc}\left\{\frac{1}{\Delta(\alpha)}\left[c^2\alpha(1-\alpha^2)-c(1-c^2)\frac{d\alpha}{dc}\right]\right\}=\frac{c(1-\alpha^2)}{\Delta(\alpha)}\cdot\frac{d(c\alpha)}{dc}.$$

Vollständig entwickelt lautet sie:

$$c(1-c^2)\,\Delta(\alpha)^2.\frac{d^2\alpha}{dc^2}+c(1-c^2)\,(1+c^2-2c^2\alpha^2)\alpha\left(\frac{d\alpha}{dc}\right)^2+$$

$$+(1-\alpha^2)[1-3c^2+c^2(1+c^2)\alpha^2]\frac{d\alpha}{dc}-(1-c^2\alpha^2)^2c\alpha=0.$$

Diese Differentialgleichung zweiter Ordnung besitzt demnach unendlich viele algebraische particuläre Integrale, die man dadurch erhält, dass man die Zähler und Nenner der elliptischen Multiplicationsformeln gleich Null setzt. Es ist aber einleuchtend, dass ihr auch durch die gleich Null gesetzten Zähler und Nenner der elliptischen Transformationsformeln überhaupt genügt wird, wodurch man allerdings nur eine Änderung in der Form der Integrale, aber keine wesentlich neuen erlangt.

Um den raschen Fortschritten der medicinischen Wissenschaften und dem grossen ärztlichen Lese-Publicum Rechnung zu tragen, hat die mathem.-naturwissenschaftliche Classe der kais. Akademie der Wissenschaften beschlossen, vom Jahrgange 1872 an die in ihren Sitzungsberichten veröffentlichten Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin in eine besondere Abtheilung zu vereinigen und in den Buchhandel zu bringen.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen daher vom Jahre 1872 (Band LXV) an in folgenden **drei gesonderten Abtheilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

I. Abtheilung: Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Botanik, Zoologie, Geologie und Paläontologie.

II. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

III. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, Postgasse 6) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden vom Jahre 1880 an noch in besonderen Heften unter dem Titel: „Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften" herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird wie bisher 8 Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIV. BAND. IV. und V. HEFT.

Jahrgang 1886. — November und December.

(Mit 1 Tafel und 12 Holzschnitten.)

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1887.

INHALT

des 4. und 5. Heftes November und December 1886 des XCIV. Bandes, II. Abtheilung der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Preis des ganzen Heftes: 2 fl. = 4 RMK.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIV. Band. IV. Heft.

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

XXII. SITZUNG VOM 4. NOVEMBER 1886.

Das k. k. Ministerium des Innern setzt die kaiserliche Akademie in Kenntniss, dass die Beobachtungen der Wasser- und Eisverhältnisse im Marchflusse, welche bisher von dem in Marchegg stationirten Aufseher der Schlosshof-Neudorfer Bezirksstrassenbrücke gemacht wurden, in Folge der wegen Zerstörung dieser Brücke verfügten Auflassung der Brückenaufsicht eingestellt wurden, und dass bei etwaiger Wiederaufnahme dieser Beobachtungen die Resultate derselben der Akademie auch ferner werden zur Verfügung gestellt werden.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach übersendet eine im physikalischen Institut der deutschen Universität in Prag ausgeführte Arbeit des Herrn Med. Cand. F. Halsch: „Versuche über die Reflexion des Schalles in Röhren".

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung: „Über ein arithmetisches Theorem des Herrn Sylvester".

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über ein specielles Erzeugniss eines Flächenbüschels zweiter Ordnung mit einem zu demselben projectivischen Ebenenbüschel zweiter Ordnung", von Herrn M. Pelíšek in Pilsen.
2. „Quantitative Reactionen zur Ausmittlung einiger Harze", von den Herren M. v. Schmidt und F. Erban in Wien.
3. „Über trocknende Ölsäuren", eine vorläufige Mittheilung von Herrn K. Hazura in Wien.

Das w. M. Herr Prof. v. Barth überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit: „Über die Einwirkung

von Natriummethylat auf einige Brombenzole", von Herrn Fritz Blau.

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht folgende zwei Abhandlungen:

1. „Ein Raumcoordinatensystem der Kreise einer Ebene", von Herrn Prof. Dr. P. H. Schoute in Gröningen.
2. „Über einen Satz der Kegelschnittlehre", von Herrn Regierungsrath Prof. Dr. Fr. Mertens in Graz.

Das w. M. Herr Hofrath E. Ritter v. Brücke spricht über die Reaction, welche Xanthin und Guanin mit Salpetersäure und Kali, beziehungsweise Baryt, geben.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Dávalos, B. A., Hypothèses sur l'origine de la chaleur et la nature du soleil. Buenos Aires, 1886; 8°.

Miller-Hauenfels, A. v., Über die Grundgesetze der Meteorologie. Graz, 1886; 8°.

Mueller, F. Freih. v., Select Extra-Tropical Plants, readily eligible for industrial culture or naturalisation, with indications of their native countries and some of their uses. Melbourne, 1885; 8°.

Paris, C., Souvenirs de Marine. Collection de plans ou dessins de navires, bateaux anciens ou modernes existants ou disparus, avec les éléments numériques nécessaires à leur construction. Ière part. (Planches 1—60); IIème part. (Planches 61—120); IIIème part. (Planches 121—180). Paris, 1882, 1884 und 1886; Folio.

Voyage of H. M. S. Challenger 1873—76. Report on the scientific results. Zoology — Vol. XV. and XVI. London, 1886; 4°.

Über ein arithmetisches Theorem des Herrn Sylvester.

Von dem c. M. **Leopold Gegenbauer.**

Herr Sylvester hat im 15. Bande des Philosophical Magazine folgenden arithmetischen Satz bewiesen:

Ist $\varphi(x)$ die Anzahl, $\overset{(1)}{\varphi}(x)$ die Summe aller ganzen Zahlen, welche kleiner als x und zu x relativ prim sind, und setzt man

$$\sum_{x=1}^{x=n} \varphi(x) = \Phi(n)$$

$$\sum_{x=1}^{x=n} \overset{(1)}{\varphi}(x) = \overset{(1)}{\Phi}(n)$$

so bestehen die Relationen:

$$\sum_{x=1}^{x=n} \Phi\left(\left[\frac{n}{x}\right]\right) = \frac{n(n+1)}{2}$$

$$\sum_{x=1}^{x=n} x\Phi^{(1)}\left(\left[\frac{n}{x}\right]\right) = \frac{n(n+1)(n+2)}{6}$$

Dieser Satz ist ein specieller Fall des folgenden allgemeinen Theorems:

Bezeichnet x_λ irgend eine ganze Zahl des Intervalles $1 \ldots n$ von vorgeschriebener (durch den Werth von λ charakterisirter)

Eigenschaft, δ_λ einen zu den Zahlen x_λ gehörigen Theiler von n, δ'_λ den complementären Divisor und sind die vier Functionen $\alpha(x)$, $\beta(x)$, $\gamma(x)$, $\delta(x)$ durch die Gleichung:

$$\delta(n) = \sum_{\delta_\lambda} \alpha(\delta_\lambda)\beta(\delta'_\mu)\gamma(\delta'_\mu)$$

mit einander verbunden, wo die Summation über alle Theiler δ_λ von n zu erstrecken ist, deren complementärer Divisor zu den Zahlen x_μ gehört, existirt ferner eine Function $\beta_1(x)$ von der Beschaffenheit, dass die Summe:

$$\sum_{\delta_\mu} \beta(\delta_\mu)\beta_1(\delta'_\rho)$$

den Werth $\alpha_1(n)$ oder Null besitzt, je nachdem n zu den Zahlen x_ν gehört oder nicht und genügt die Function $\gamma(x)$ für alle ganzzahligen Werthepaare x, y der Relation:

$$\gamma(xy) = \gamma(x)\gamma(y)$$

so ist, wenn:

$$\sum_{x=1}^{x=n} \delta(x) = \Delta(n)$$

$$\sum_{\delta_\lambda} \alpha(\delta_\lambda)\alpha_1(\delta'_\nu)\gamma(\delta'_\nu) = A(n)$$

gesetzt wird:

$$\sum_{x=1}^{x=n} A(x) = \sum_{x_\rho} \Delta\left(\left[\frac{n}{x_\rho}\right]\right)\beta_1(x_\rho)\gamma(x_\rho)$$

wo die Summation über alle Zahlen x_ρ des Intervalles $1\ldots n$ zu erstrecken ist.

Von den in diesem allgemeinen Theoreme enthaltenen speciellen Sätzen mögen die folgenden erwähnt werden:

Genügt die Function $\gamma(x)$ für alle ganzzahligen Werthepaare x, y der Relation:

$$\gamma(xy) = \gamma(x)\gamma(y)$$

so besteht für die durch die Gleichung:

$$\delta(n) = \sum_d \mu(d)\gamma(d)\alpha\left(\frac{n}{d}\right)$$

definirte Function $\delta(x)$ die Relation:

$$\sum_{x=1}^{x=n} \Delta\left(\left[\frac{n}{x}\right]\right)\gamma(x) = \sum_{x=1}^{x=n} \alpha(x)$$

wo:

$$\Delta(m) = \sum_{x=1}^{x=m} \delta(x)$$

ist.

Setzt man in diesem Theoreme speciell:

$$\gamma(x) = 1,\ x$$

$$\alpha(x) = x,\ \frac{x(x+1)}{2}$$

so erhält man den Satz des Herrn Sylvester.

Genügt die Function $\gamma(x)$ für alle ganzzahligen Werthepaare x, y der Relation:

$$\gamma(xy) = \gamma(x)\gamma(y)$$

so bestehen für die durch die Gleichung:

$$\delta(n) = \sum_d \lambda_r(d)\gamma(d)\alpha\left(\frac{n}{d}\right)$$

definirte Function $\delta(x)$ die Relationen:

$$\sum_{x=1}^{x=n} \Delta\left(\left[\frac{n}{x}\right]\right)\gamma(x) = \sum_{x=1}^{x=n} A(x)$$

$$\sum_{x=1}^{x=n} \Delta\left(\left[\frac{n}{x}\right]\right)\gamma(x)\mu_r(x) = \sum_{x=1}^{x=n} \alpha(x),$$

wo:

$$\Delta(m) = \sum_{x=1}^{x=m} \delta(x)$$

$$A(m) = \sum_{d_r} \alpha(d_r)\gamma\left(\frac{m}{d_r}\right)$$

ist.

Setzt man in diesem Theoreme:

$$\gamma(x) = 1$$
$$\alpha(x) = x^k$$

so erhält man die Beziehungen:

$$\sum_{x=1}^{x=n} \rho_{k,r}(x) = \sum_{x=1}^{x=n} \Psi_k^{(r)}\left(\left[\frac{n}{x}\right]\right)$$

$$S_k(n) = \sum_{x=1}^{x=n} \Psi_k^{(r)}\left(\left[\frac{n}{x}\right]\right)\mu_r(x)$$

wo $\Psi_k^{(r)}(m)$ die Differenz aus der Summe der k^{ten} Potenzen derjenigen Theiler aller ganzen Zahlen von 1 bis m, deren complementärer Divisor das Product aus einer geraden Anzahl von Primzahlpotenzen mit dem Exponenten $\tau r+1$ und einer beliebigen Anzahl von Primzahlpotenzen mit den Exponenten σr ist und der Summe der k^{ten} Potenzen jener Theiler, deren complementärer Divisor das Product einer ungeraden Anzahl von Primzahlpotenzen mit dem Exponenten $\tau r+1$ und einer beliebigen Anzahl von Primzahlpotenzen mit einem Exponenten σr ist, vorstellt.

Genügt die Function $\gamma(x)$ für alle ganzzahligen Werthepaare x, y der Relation:

$$\gamma(xy) = \gamma(x)\,\gamma(y)$$

so besteht für die durch die Gleichung:

$$\delta(n) = \sum_{d} \mu_r(d)\,\gamma(d)\alpha\left(\frac{n}{d}\right)$$

definirte Function $\delta(x)$ die Relation:

$$\sum_{x=1}^{x=n} \Delta\left(\left[\frac{n}{x}\right]\right)\gamma(x)\lambda_r(x) = \sum_{x=1}^{x=n} \alpha(x)$$

wo:

$$\Delta(m) = \sum_{x=1}^{x=m} \delta(x)$$

ist.

Für:

$$\gamma(x) = 1$$
$$\alpha(x) = x^k$$

liefert dieses Theorem die Gleichung:

$$\sum_{x=1}^{x=n} \overline{\Psi}_k^{(r)}\left(\left[\frac{n}{x}\right]\right)\lambda_r(x) = S_k(n)$$

und speciell:

$$\sum_{n=1}^{x=n} \overline{\Psi}_0^{(r)}\left(\left[\frac{n}{x}\right]\right)\lambda_r(x) = n$$

wo $\overline{\Psi}_k^{(r)}(m)$ die Summe der k^{ten} Potenzen derjenigen Theiler aller ganzen Zahlen von 1 bis m vorstellt, deren complementärer Divisor durch keine r^{te} Potenz (ausser 1) theilbar ist.

Genügt die Function $\gamma(x)$ für alle ganzzahligen Werthepaare x, y der Relation:

$$\gamma(xy) = \gamma(x)\,\gamma(y)$$

so bestehen für die durch die Gleichungen:

$$\delta_0(n) = \sum_d \lambda(d)\omega(d)\gamma(d)\alpha\left(\frac{n}{d}\right)$$

$$\delta_1(n) = \sum_d \omega(d)\gamma(d)\alpha\left(\frac{n}{d}\right)$$

definirten Functionen $\delta(x)$, $\delta_1(x)$ die Relationen:

$$\sum_{x=1}^{x=n} \Delta_0\left(\left[\frac{n}{x}\right]\right)\gamma(x)\omega(x) = \sum_{x=1}^{x=n} \alpha(x)$$

$$\sum_{x=1}^{x=n} \Delta_1\left(\left[\frac{n}{x}\right]\right)\gamma(x)\lambda(x)\omega(x) = \sum_{x=1}^{x=n} \alpha(x)$$

wo:

$$\Delta_\tau(m) = \sum_{x=1}^{x=m} \delta_\tau(x) \quad (\tau = 0, 1)$$

ist.

Versuche über die Reflexion des Schalles in Röhren.

(Mit 1 Tafel und 2 Holzschnitten.)

Von **F. Halsch,**
Med. Cand.

Bei den folgenden Versuchen über die Reflexion des Schalles in Röhren bediente ich mich im Wesentlichen desselben Apparates, den Dr. O. Tumlirz[1] zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in Röhren verwendet hat, und verfuhr auch fast nach derselben Methode. Die 2·4 Ctm. weite Blechröhre bestand aus vier geraden, neben einander liegenden Stücken, die durch krumme Verbindungstheile aneinander gefügt waren und eine Gesammtlänge von 42·36 Met. darstellten. Die beiden Enden der Röhre lagen hart nebeneinander. Je nach Bedarf versah man ein Ende oder beide Enden mit Marey'schen Tambours, die auf einer berussten Phonautographentrommel mit verticaler Axe schrieben, welche zwischen beiden Curven noch jene der zeitmessenden Unterbrechungsgabel von 127·1 ganzen Schwingungen aufnahm.[2]

Die kleinen Modificationen, welche an Tumlirz' Verfahren angebracht wurden, waren folgende:

1. Die Phonautographentrommel wurde mit einem an Charnieren beweglichen eisernen Lineal versehen, das auf dem Cylinder eine der Axe parallele Gerade zu markiren erlaubte. Auf diese Gerade konnten alle drei Schreibfederchen zu Anfang des Versuches aufgesetzt werden. Geschah

---

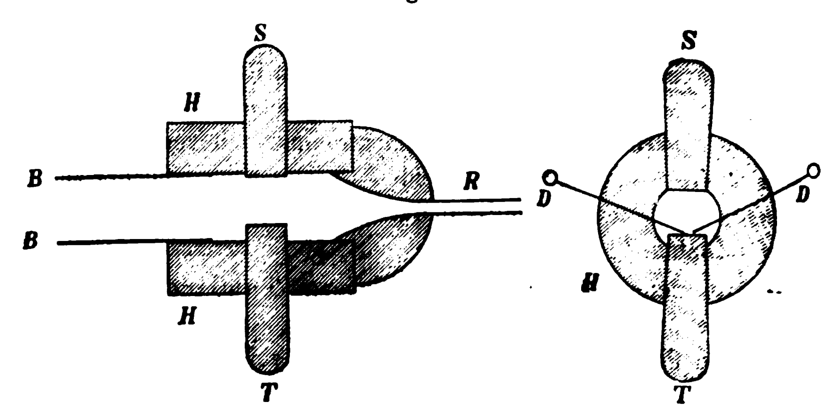
[1] Tumlirz, Sitzungsb. der Wiener Akad. Band LXXX, II. Abth. Octoberheft 1879.

[2] Das Verfahren, nach welchem die Schwingungszahl bestimmt wurde, ist angegeben bei: Mach, Tumlirz und Kögler, Sitzungsb. der Wiener Akademie. Band LXXVII, II. Abth., Jännerheft 1878.

dies aber auch nicht, so konnten mit Hilfe dieser Geraden doch alle Zeitablesungen genau corrigirt werden.

2. Bei Tumlirz' Versuchen wurde durch den Schlag auf die einen Trichter überspannende Kautschukmembran eine fast unhörbare Schallwelle von grosser Excursion und Länge erregt. Es erwies sich nun als vortheilhaft, um rascher ansteigende Curven mit genauer bestimmbarem Anfangspunkte zu erhalten, die Explosion kleiner Knallsilbermengen anzuwenden. Zu diesem Zwecke wurde eine Holzkapsel *HH* Fig. 1. an das eine Ende der Blechröhre *BB* gesteckt. Die Kapsel enthielt ein kleines Tischchen *T* für das Knallsilber, dessen Lage nach Entfernung des Stöpsels *S* beobachtet und das mit Hilfe der Zuleitungsdrähte *DD* und einer kleinen Leidnerflasche bequem von aussen zur Explosion gebracht werden konnte. Das Röhrchen *R* führte direct zu dem einen Tambour.

Fig. 1.



3. Tumlirz' Curven sind noch stark durch die Nachschwingungen der Tambours entstellt. Diese Nachschwingungen traten sehr in den Hintergrund durch recht straffe Anspannung der Membranen der Tambours, Anwendung sehr leichter Schreibhebel [1] und Benützung der Öldämpfung,

[1] Vergl, Mach, Theorie der Pulswellenzeichner. Sitzungsber. der Wiener Akad. Bd. XLVI. Aprilheft 1862.

wie sie Fick[1] an seinem Federhymographion verwendet hat.

Durch diese Massregeln wurden in der That sehr reine Curven erzielt, welche fast als der genaue Ausdruck der Schallvorgänge in der Röhre angesehen werden können.

Von den vielen angestellten Versuchen will ich nur die vollkommensten und am besten gelungenen beschreiben. Beide Rohrenden werden zunächst durch dünne Röhrchen mit Tambours verbunden, so dass beide Rohrenden als geschlossen angesehen werden können.

In der Fig. 1 auf der Tafel, welche von rechts nach links zu lesen ist, verzeichnet Tambour I die an dem ersten Ende durch die Explosion erregte Welle A und die vom zweiten geschlossenen Ende reflectirte positive Welle R, während Tambour II die Welle E bei Ankunft am zweiten Ende fixirt. Die Zwischenzeit zwischen A und R ist, wie aus der Stimmgabelcurve S ersichtlich, doppelt so gross als zwischen A und E.

Interessant ist die Reflexion am offenen Rohrende, das „Echo am offenen Ende eines Ganges“, welches von Euler zur Eklärung der Erscheinungen an offenen Orgelpfeifen herangezogen wurde. Um diese Reflexion zu beobachten, wird nur Tambour I verwendet, Tambour II entfernt und das zweite Ende des Rohres ganz geöffnet. Die durch die Explosion erzeugte Verdichtungswelle A gibt Anlass zur Bildung einer reflectirten Verdünnungswelle R. (Fig. 2 auf der Tafel.)

Kürzt man bei diesem Versuche das Rohr auf die Hälfte oder ein Viertheil der Länge ab, so zeichnet Tambour I eine ganze Folge von abwechselnden Verdichtungs- und Verdünnungswellen, indem die von der Explosion ausgehende Verdichtung vom offenen Ende als Verdünnung zurückkehrt, am geschlossenen Ende wieder als Verdünnung reflectirt, am offenen Ende abermals in eine Verdichtung umgewandelt wird u. s. w.

---

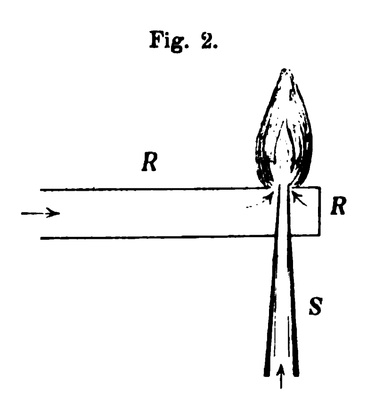
[1] Fick, Ein neuer Blutwellenzeichner. Archiv f. Anat. und Physiol. 1864. S. 583. — Tachau, Experimentalkritik eines von A. Fick construirten Blutwellenzeichners. Zürich 1864.

Die ganze Wellenfolge besteht natürlich nur aus Verdichtungen, wenn das zweite Rohrende fest durch einen Kork verschlossen wird.

Da das mit Kork geschlossene Rohrende eine Verdichtung als Verdichtung, das offene Ende aber eine Verdichtung als Verdünnung reflectirt, so liegt der Gedanke nahe, die reflectirte Welle durch allmäliges leises Verstopfen mit Watte zum Verschwinden zu bringen und gewissermassen einen Mittelfall zwischen den beiden äussersten Fällen herzustellen. Dies gelingt in der That recht gut und dieser Versuch erläutert dann die Abschwächung der Schallreflexion durch weiche poröse Stoffe.

Den Unterschied der Reflexion am offenen und geschlossenen Ende hat kürzlich Toepler[1] durch einen einfachen Vorlesungsapparat mit Hilfe eines Flammenzeigers, der nur auf Verdichtungen, nicht aber auf Verdünnungen reagirt, sichtbar dargestellt. Dies hat mich veranlasst, den von Professor Mach[2] angegebenen Flammenzeiger zu versuchen, welcher bei Erregung der Wellen durch den mit einer Membran überspannten Trichter sowohl die Verdichtungen als auch die Verdünnungen in deutlich sichtbarer Weise angab. Dieser Zeiger besteht aus einem seitlich bei *a* angebohrten Brennerrohr *RR* Fig. 2 und einem in die Flamme mit einer Spitze eintretenden Seitenrohr *S*, welches die Druckvariationen zuführt. Die Empfindlichkeit ist dadurch erzielt, dass die Druckvariationen an einer Stelle in die Flamme eingeleitet werden, welche nur mehr einen sehr geringen Druckunterschied gegen

Fig. 2.



[1] Toepler, Wiedemann's Annalen. Band XXVIII, S. 447. — Schon während der Ausführung meiner Versuche kam mir die erste Nachricht über Toepler's Versuche mündlich durch Herrn Dr. Tumlirz zu.

[2] Mach, Optisch-akustische Versuche. Prag, 1873. S. 48.

die äussere Luft darbietet, so dass gegen letzteren die Variationen nicht verschwinden können. Übrigens kann man auch mit dem Hebel eines Marey'schen Tambours die fraglichen Reflexionsunterschiede weithin sichtbar machen.

Die Verlässlichkeit der bei straffer Membran, leichtem Schreibhebel und Öldämpfung erhaltenen Curven zeigt sich mitunter sehr deutlich. Ich erhielt z. B. bei einem Reflexionsversuch ausser der vom Ende der Röhre reflectirten Welle noch drei andere kaum merkliche negative Wellen, welche den drei Biegungsstellen des Rohres als Reflexionsstellen entsprachen. Die genauere Untersuchung lehrte, dass das Rohr daselbst in geringem Grade undicht war. Nach vollständiger Dichtung waren diese Nebenwellen verschwunden.

Bei Gelegenheit meiner Versuche konnte in einfacher Weise die nicht ganz uninteressante Frage entschieden werden: Ob zwischen der physiologischen Wirkung einer einfachen Verdichtungs- oder Verdünnungswelle ein Unterschied besteht?

An das Röhrchen *R* der Holzkapsel *HH*, Fig. 1, wurde ein gabelförmiges elastisches Rohr angefügt und die beiden Enden wurden in die Gehörgänge eingeführt. Eine Holtz'sche Maschine lud eine kleine Leidnerflasche, deren Funken in Pausen von etwa einer Secunde mit Hilfe der Drähte *DD* (ohne Anwendung von Knallsilber) durch die Kapsel *HH* geführt wurden. Die Funken mussten stark genug sein, um den reflectirten Schall hörbar zu machen und durften eine gewisse Stärke nicht überschreiten, um den reflectirten Schall nicht zu übertäuben. Zunächst wurde die ganze Rohrlänge verwendet und das zweite Ende des Rohres abwechselnd fest mit Kork verschlossen und geöffnet. Man hört deutlich den jedem Funken entsprechenden reflectirten Schall, kann aber zwischen der Reflexion am offenen und geschlossenen Ende, zwischen der Verdichtungs- und Verdünnungswelle gar keinen physiologischen Unterschied wahrnehmen. Es ist auch von vornherein sehr wahrscheinlich, dass der Gehörnerv jeden Bewegungsimpuls der Labyrinthflüssigkeit, welcher Phase einer Schwingung derselbe auch entsprechen

mag, immer nur mit seiner specifischen Energie beantwortet und dass von der Periodicität des Schallreizes, sobald sich nur die Impulse rasch genug folgen, in dem Empfindungsvorgang nichts mehr enthalten ist.[1]

Wurde bei dem eben erwähnten Versuche die Rohrlänge auf die Hälfte oder ein Viertheil abgekürzt, so hörte man die Reflexionen stärker, zahlreicher und in rascherer Folge; man erhielt den Eindruck eines *Rrrr*.

Am schönsten war die Erscheinung bei Anwendung der halben Rohrlänge.

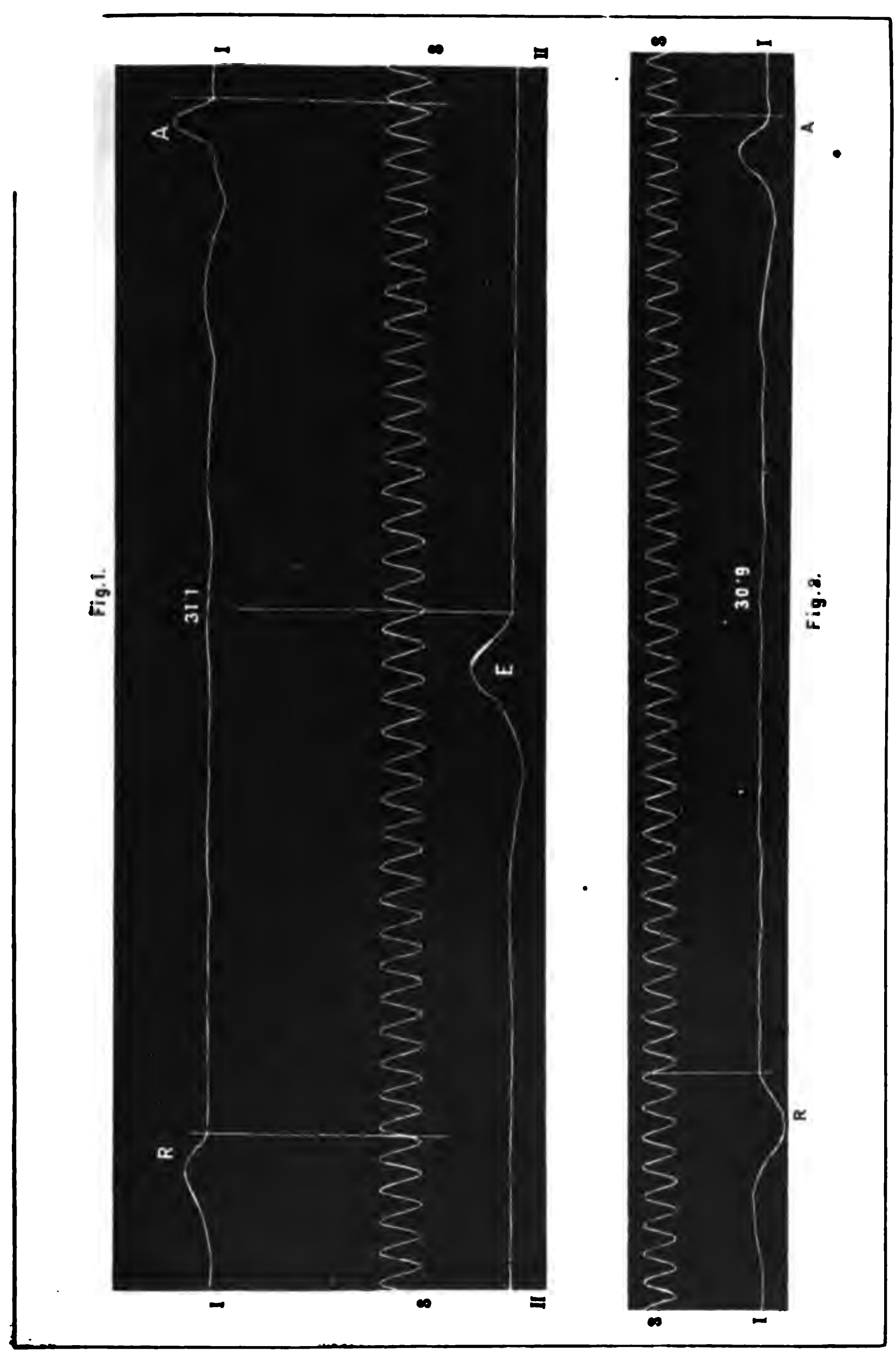
Nimmt man die Holzkapsel von der Röhre ab und lässt Funken durchschlagen, während die Hörschläuche in den Gehörgängen stecken, so versetzt man den Schall in die Medianebene des Kopfes in das Hinterhaupt, wie dies Purkinje unter ähnlichen Verhältnissen schon beobachtet hat. Durch abwechselndes allmäliges Zudrücken der Hörschläuche kann man den Schall von einem Ohr zum andern hinüberwandern lassen.[2] Die Erscheinung hängt wahrscheinlich mit der Klangfarbe zusammen, denn bei auf das Blechrohr aufgesetzter Kapsel verlegt man den Schall in die Röhre. Ebenso möchte es auf der Klangfarbe beruhen, dass der reflectirte Schall von einer Empfindung im Kehlkopf begleitet ist.

Im Anschluss an die obigen Versuche führte ich noch folgendes Experiment aus. Ich stellte mich der Kante eines frei stehenden Hauses (diagonal) gegenüber und brachte kleine Zündhütchen zur Explosion. Man hört ein deuliches Echo, obgleich kein Flächenelement vorhanden ist, welches nach dem gewöhnlichen Reflexionsgesetz dem Beobachter ein Echo zuführen könnte.

---

[1] Euler's Musiktheorie beruht auf der Annahme der Periodicität des Empfindungsvorganges selbst. Auch der neuerlich von Lipps aufgestellten Theorie liegt dieselbe Voraussetzung zu Grunde.

[2] Vergl. Fechner, Über einige Verhältnisse des binocularen Sehens. Leipzig 1860, S. 536 u. ff.



K.k.Hof-u. Staatsdruckerei.

Dieser Versuch beweist eine sehr starke Schallbeugung, welche in diesem Falle auch erwartet werden muss.[1]

Einen Unterschied in Bezug auf die Beugung hoher und tiefer Töne konnte ich nicht constatiren, da die Intensität der Töne eine zu bedeutende Rolle spielt.

Die Versuche wurden im physikalischen Institut der deutschen Universität zu Prag ausgeführt.

---

[1] Vergl. Mach u. Fischer, Sitzber. d. Wien. Akad. Bd. LXVII, II. Abth. Jännerheft 1873.

Versuche über die Einwirkung von Natriummethylat auf einige Brombenzole.

Von **Fritz Blau.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

Es ist bisher nicht gelungen in Substitutionsproducten des Benzols, die ausser Halogenatomen keine anderen Substituenten enthalten, erstere gegen Hydroxyl oder Methoxyl auszutauschen. Nichtsdestoweniger ist dies möglich, wie die nachstehenden Versuche zeigen, die unternommen wurden, um das Brom im Monobrombenzol, Paradibrombenzol und im symmetrischen Tribrombenzol durch Methoxyl zu ersetzen.

Das theilweise Gelingen dieser Umsetzung ist geeignet, die als allgemeine Regel geltende Ansicht über die Unangreifbarkeit halogensubstituirter Benzole bedeutend einzuschränken. Überdies sind durch dieselbe einige neue Derivate des Benzols bekannt geworden, bei welchen über die relative Stellung der Seitengruppen kein Zweifel obwalten kann.

Zur Einführung von Methoxyl an Stelle des Brom liess ich auf die Brombenzole in Methylalkohol gelöstes Natriummethylat einwirken; der zur Darstellung desselben verwendete Methylalkohol war rein, acetonfrei und so weit von Wasser befreit, als dies durch Destilliren über Kalk zu erreichen war; in einem speciellen Falle wurde auch mehrfach über Natrium destillirter Methylalkohol angewandt.

Immer aber, ob nun das Natriummethylat aus vollkommen entwässertem, oder aus geringe Mengen von Wasser enthaltendem Methylalkohol dargestellt worden war, ergab sich eine Wirkung, als ob ein Gemenge von Natriummethylat und Natriumhydroxyd, oder, was in der Wirkung dasselbe ist, methylalkoholische Natronlauge benutzt worden wäre.

Schliesslich muss ich noch erwähnen, dass beim Zuschmelzen der Glasröhren, in welchen die Reaction ausgeführt wurde, infolge des Methylalkoholdampfes leicht Verpuffung eintritt, wodurch eine geringe Menge Wasser gebildet wird. Man vermeidet dies leicht dadurch, dass man während des Zuschmelzens den grössten Theil der Röhre in Eis kühlt.

I. Einwirkung von Natriummethylat auf Monobrombenzol.

Eine genau gewogene Natriummenge (meist circa 1·5 Grm.) wurde in einer Einschmelzröhre in 20 bis 25 Ccm. Methylalkohol gelöst und hierauf die berechnete Menge reines benzolfreies Monobrombenzol vom Siedepunkt 155° zugefügt; die Röhren wurden nun zugeschmolzen und längere Zeit möglichst hoch erhitzt. Manche hielten Temperaturen bis 270° aus, meist aber platzten sie über 230°. Ich begnügte mich daher damit, auf 220 bis höchstens 230° zu erhitzen; dabei blieb mehr als die Hälfte der eingelegten Röhren erhalten. Nach 24stündigem Erhitzen entwich beim Öffnen derselben viel Wasserstoff.

Der Röhreninhalt wurde sammt den ausgeschiedenen Bromnatriumkrystallen in einen Kolben gespült und mit Alkohol vollkommen nachgewaschen; die alkoholische Lösung war farblos oder doch kaum merklich gelb gefärbt.

Nun wurde der Alkohol abdestillirt, und riss hiebei eine beträchtliche Menge eines Öls mit, das beim Verdünnen mit Wasser farblos herausfiel; die vom Alkohol befreite Flüssigkeit, die an und für sich stark alkalisch reagirte, wurde mit Wasser in eine Retorte gebracht, mit einem Überschuss von reinem Kali versetzt, und so lange mit Wasserdampf destillirt, als derselbe noch etwas mitriss.

Das aus dem früher abdestillirten Alkohol durch viel Wasser ausgeschiedene Öl wurde mit dem durch Wasserdampf abgetriebenen vereint, die letzten Reste des Öls den Destillaten durch Ausschütteln mit Äther entzogen und der Verdunstungsrückstand mit der Hauptmenge zusammen, wie in Folgendem ausgeführt werden wird, verarbeitet. Ich will zum Unterschied von dem alkalischen Rückstand *B* das vereinigte, alles mit Wasserdampf aus alkalischer Lösung Flüchtige enthaltende Öl mit dem Buchstaben *A* bezeichnen.

Untersuchung von A.

Das Öl wurde zunächst vom Äther befreit und mit Chlorcalcium getrocknet, dann der fractionirten Destillation unterworfen. Durch sehr sorgfältiges systematisches Fractioniren gelang es, dasselbe scharf in eine kleine von 80—85°, eine sehr bedeutende von 150—155° und endlich in eine von 210—300° übergehende Fraction zu zerlegen. Letztere konnte nicht näher untersucht werden, da sich aus ihr keine genügende Menge eines constant siedenden Productes gewinnen liess, doch dürfte dieselbe wohl Diphenyloxyd (Phenoläther) enthalten haben.

Die Zwischenfractionen von 85—159°, sowie von 155—210° waren schliesslich nur einzelne Tropfen, die bloss darum nicht auf den Siedepunkt der Hauptfractionen gebracht werden konnten, weil sie eben wegen ihrer Kleinheit nicht mehr weiter zu destilliren waren.

Nachdem die von 80—85° siedende Fraction nochmals über Chlorcalcium getrocknet worden war, ging alles bei 80—81° über. In der Kälte erstarrte das Destillat; beim Behandeln einer Probe mit Salpetersäure und Schwefelsäure entstand ein nach bitteren Mandeln riechendes Öl, das nach dem Waschen mit Wasser und Reduciren mit Zink und Salzsäure die charakteristischen Anilinreactionen gab. Es bleibt demnach wohl kein Zweifel, dass das vorliegende Destillat Benzol ist, doch wurde dies zum Überfluss durch Dampfdichte und Verbrennung controlirt. Die Dampfdichte gab die etwas zu hohe Zahl 2·91, während Benzol 2·70 verlangt.

Analyse.

0·1723 Grm. Substanz lieferten 0·5829 Grm. Kohlensäure und 0·1217 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C_6H_6
C	92·27	92·31
H	7·85	7·69.

In dem bei 150—155° siedenden Theile des Destillates musste, wenn die zu erwartende Reaction $C_6H_5Br + NaOCH_3$

$= C_6H_5OCH_3 + NaBr$ eingetreten war, alles gebildete Anisol neben allem noch etwa unangegriffenen Brombenzol enthalten sein.

Da es aussichtslos war, die beiden so nahe beisammen siedenden Körper Anisol und Brombenzol zu trennen und ersteres in reinem Zustand zu isoliren, musste ich, um Aufschluss über die relativen Mengen der beiden Körper zu erhalten, zu dem Mittel greifen, das Anisol zu zerlegen und auf diese Weise in eine zur quantitativen Analyse geeignete Form zu bringen; dies ist durch Spaltung mit Jodwasserstoffsäure leicht zu erreichen. Zu diesem Zwecke wurde eine genau gewogene Menge des bei 150—155° übergegangenen Destillates mit constant siedender Jodwasserstoffsäure drei Stunden lang auf etwa 140° erhitzt. Nach dem Öffnen der Röhre, in der diese Operation vorgenommen worden war, wurde der Inhalt in eine Flasche gespült, mit starker Natronlauge versetzt und hierauf das Brombenzol mit Äther extrahirt. Die rückständige alkalische Flüssigkeit wurde nun mit Salzsäure nahezu neutralisirt, und endlich der letzte Rest des Alkali durch Zusatz von Natriumbicarbonat in kohlensaures Alkali verwandelt. Das dadurch in Freiheit gesetzte Phenol wurde nun mit Äther aufgenommen, dieser verdunstet und der Rückstand aus sehr verdünnter wässeriger Lösung mittelst Bromwasser als Tribromphenolbrom gefällt und nach dem Behandeln mit Alkohol als Tribromphenol bestimmt.

5·237 Grm. des Gemisches gaben bei dieser Bestimmung 5·187 Grm. Tribromphenol; dies entspricht 1·693 Grm. Anisol gleich 32·32%. Eine Verbrennung desselben Gemisches ergab damit übereinstimmend 32·50% Anisol. Vorstehende Zahlen können selbstverständlich nur als annähernder Ausdruck für das Mischungsverhältniss gelten, da Verluste bei den ausgeführten Operationen unvermeidlich waren, obwohl sie durch alle Vorsichtsmassregeln auf ein Minimum gebracht worden sein dürften. Es kann aber immerhin mit Sicherheit behauptet werden, dass das untersuchte Gemisch aus etwa zwei Dritteln Brombenzol und einem Drittel Anisol bestand. Ich werde späterhin wieder auf dasselbe zurückkommen.

Untersuchung von B.

Der alkalische hellgefärbte Retortenrückstand *B* wurde, da er eine geringe Trübung zeigte, filtrirt und mit sehr verdünnter Salpetersäure sehr schwach sauer gemacht. Darauf wurde mit Äther extrahirt, und so neben der gelblich gefärbten Lösung eine farblose wässerige Flüssigkeit erhalten, in welcher ich den Bromgehalt bestimmte, um so ein Urtheil darüber zu bekommen, wie viel von dem mit Natriummethylat in äquivalentem Verhältniss erhitzten Brombenzol in Reaction getreten.

Zwei Analysen, eine mit einem Theile der wässerigen Flüssigkeit direct, und eine in der Weise ausgeführte, dass die mit kohlensaurem Kali versetzte Flüssigkeit zur Trockne gedampft und der Rückstand mit Salpeter und Soda geschmolzen wurde, gaben übereinstimmende Resultate, nach welchen etwa 60 Procent des Brombenzols mit dem entsprechenden Theile des angewandten Natriummethylats unter Bildung von Bromnatrium reagirt haben mussten.

Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdunsten des Äthers eine bedeutende Menge eines Öls, das möglichst vom Wasser und Äther befreit der Destillation unterworfen wurde. Das Thermometer stieg rasch auf 175°, und von dieser Temperatur bis 185° ging die Hauptmasse über.

Das hellgelbe Destillat begann schon bei gewöhnlicher Temperatur zu krystallisiren; in der Kälte erstarrte es zum grossen Theil, und wurde durch rasches Absaugen geschieden in Krystalle von reinweisser Farbe und in ein Öl, das ein wenig gelb gefärbt war, worauf dieses, sowie jene für sich destillirt wurden.

Der krystallinische Antheil ging nahezu völlig von 179—183° über; er erwies sich durch alle qualitativen Reactionen als reines Phenol, das sich selbst bei monatelangem Stehen an der Luft nicht färbte. Dies wurde durch die Dampfdichtenbestimmung, sowie auch durch die Analyse bestätigt.

Erstere ergab die Zahl 3·29 bezogen auf Luft, Phenol verlangt 3·25.

Analyse.

0·1557 Grm. Substanz gaben 0·4352 Grm. Kohlensäure und 0·0913 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (C_6H_6O)
C	76·23	76·59
H	6·52	6·38

Auch das durch Absaugen von den Krystallen getrennte Öl erstarrte nach der Destillation fast völlig. Der weitaus grössere Theil ging unter 200° über und erwies sich als nahezu reines Phenol; über 200° wurde ein schon bei Handwärme leicht schmelzendes krystallinisches Destillat erhalten, das an der Luft bald dunkel wurde, alle Phenolreactionen gab, neben diesem Körper aber auch geringe Mengen höher siedender Substanzen enthalten haben dürfte.

Natriummethylat und Brombenzol setzen sich demnach im äquivalenten Verhältniss auf 220° erhitzt nicht in glatter Weise unter Entstehung von Bromnatrium und Anisol um; es entstehen vielmehr, wie im Vorstehenden angegeben, neben Anisol fast gleich viel Phenol und überdies geringe Mengen von Benzol und wahrscheinlich auch Diphenyloxyd. Unter allen Umständen aber entzieht sich ein sehr bedeutender Theil (etwa 40 Procent) des angewandten Brombenzols überhaupt der Reaction.

Es wurde nun versucht, ob eine vollständigere Umsetzung dadurch erzielt werden könne, dass das oben besprochene Gemisch von etwa ein Drittel Anisol und zwei Drittel Brombenzol nochmals der Einwirkung von überschüssigem Natriummethylat unterworfen wurde. Das Erhitzen wurde viel länger fortgesetzt als oben angegeben (5 × 24 Stunden) und das Reactionsproduct in der früher beschriebenen Weise verarbeitet. Es hat sich hiebei das interessante Resultat ergeben, dass es nicht gelingt, eine relativ grössere Ausbeute an Anisol zu gewinnen; es bleibt vielmehr auch jetzt das Mischungsverhältniss von Anisol und Monobrombenzol genau das gleiche. Da aber abermals Bildung von Benzol in geringer, von Phenol und Bromnatrium in bedeutender Menge constatirt wurde, so geht aus diesem Umstande mit Sicherheit hervor, dass auch das Anisol an der Reaction theilnahm in dem Maasse als das Brombenzol verbraucht wurde; oder mit anderen Worten, dass der Maximalgehalt eines Brombenzol-Anisolgemisches an letzterem Körper unter den obwaltenden Umständen etwa 30% beträgt.

Dass das procentische Verhältniss thatsächlich unverändert geblieben ist, zeigt nachstehende Analyse der aus dem Reactionsproduct, wie oben erhaltenen von 150—155° siedenden, daher das Brombenzol und Anisol enthaltenden Fraction.

Analysen.

I. 0·3201 Grm. Substanz gaben 0·6592 Grm. Kohlensäure und 0·1350 Grm. Wasser.

II. 0·2509 Grm. Substanz gaben 0·1942 Grm. Bromsilber und 0·0063 Grm. Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für 32·27% Anisol + 67·73% Brombenzol
C	56·16	—	56·16
H	4·69	—	4·53
Br	—	34·80	34·52

II. Einwirkung von Natriummethylat auf Paradibrombenzol.

Dibrombenzol wurde, wie bei Monobrombenzol angegeben worden ist, mit der zwei Bromatomen äquivalenten in Methylalkohol gelösten Natriummethylatmenge durch fünfmal 24 Stunden auf etwa 150° erhitzt. Wird eine höhere Temperatur angewandt (der Versuch wurde auch bei 200° angestellt), so tritt so bedeutende Verharzung ein, dass sich kaum ein reiner Körper aus dem Reactionsproduct abscheiden lässt.

Wenn die Einwirkung in analoger Weise erfolgte wie beim Monobrombenzol, so konnten nachstehende Körper gebildet werden: für den Fall, dass sich die Einwirknng des Natriummethylats auf beide Bromatome erstreckte, Hydrochinon sowie der Mono- und der Dimethyläther desselben, für den Fall aber, dass ein Bromatom unangegriffen blieb, Monobromphenol und Monobromanisol.

Die Reactionsmasse war bräunlich gefärbt und enthielt viel Bromnatrium; sie wurde mit Alkohol herausgespült und filtrirt, wobei neben Bromnatrium nur eine sehr geringe Menge einer hellgefärbten Substanz zurückblieb, die nicht näher untersucht

werden konnte und die eine bedeutende Menge Kieselsäure (aus den Glasröhren) enthielt. Der Alkohol riss beim Abdestilliren eine ganz unansehnliche Menge eines farblosen Öls über, das auch in der Kälte nicht erstarrte und in Wasser etwas löslich ist. Dasselbe ist identisch mit dem durch Destillation des alkalischen Rückstands mit Wasserdampf leicht übergehenden, aber leider nur in geringer Menge erhaltenen Öle.

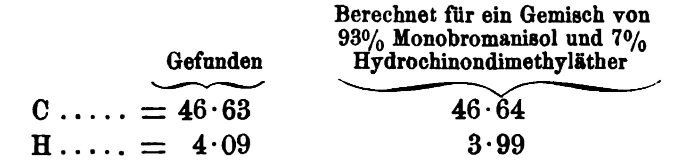
Dieses wurde mit Äther ausgeschüttelt; nach dem Abdestilliren desselben blieben etwa $1^1/_2$ Grm. einer noch etwas Wasser enthaltenden Flüssigkeit zurück, die in einem weiten Intervalle (200—240°) sich verflüchtigte. Nach dem Trocknen mit Pottasche und zweimaligem Destilliren aus einem Retörtchen ging fast alles von 205—220° über; da das Quecksilber des Thermometers am längsten bei etwa 210° verweilte, fing ich den bei 210—212° übergehenden Theil getrennt auf.

Obwohl angenommen werden musste, dass auch diese Partie keinen reinen Körper, sondern ein Gemenge von mehreren und zwar wahrscheinlich Monobromanisol und Hydrochinondimethyläther enthalte, entschloss ich mich, nachdem durch eine qualitative Reaction der Bromgehalt festgestellt war, das Öl zu analysiren, um womöglich einen Anhaltspunkt über die Natur desselben zu gewinnen.

Analyse.

0·2327 Grm. Substanz gaben 0·3978 Grm. Kohlensäure und 0·0856 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:



	Gefunden	Berechnet für ein Gemisch von 93% Monobromanisol und 7% Hydrochinondimethyläther
C ..... =	46·63	46·64
H ..... =	4·09	3·99

Da auch der Siedepunkt zwischen dem des Monobromanisol und dem des Hydrochinondimethyläthers liegt (ersteres siedet bei 223, letzterer bei 205), so dürfte in der That ein Gemisch beider Körper vorliegen.

Der Retortenrückstand wurde jetzt schwach angesäuert und das Destilliren mit Wasserdampf fortgesetzt. Die Ausbeute an

dem aus saurer Lösung übergehenden farblosen in Wasser etwas löslichen Öle war weitaus besser. Dasselbe wurde mit Äther aufgenommen und der möglichst getrocknete Verdunstungsrückstand in einem Retörtchen der Destillation unterworfen.

Dabei spaltete die Substanz Bromwasserstoff ab, und ein dunkler, allerdings nicht sehr bedeutender Rückstand hinterblieb. Nach zweimaligem Destilliren zeigte sich, dass die Hauptmenge von 230 — 240° und davon wieder wohl drei Viertel zwischen 235 und 236° überging. Dieser Antheil wurde für sich nochmals destillirt und in das fast ohne Rückstand bei 236° übergegangene Destillat ein Stückchen Pottasche geworfen, worauf es rasch unter bedeutender Wärmeentwicklung erstarrte. Die Masse, die noch Bromwasserstoff enthielt, wurde dadurch von demselben befreit, dass sie erst einige Zeit im geschmolzenen Zustande mit dem kohlensauren Kali in Berührung blieb und schliesslich einige Tage über Kalk stehen gelassen wurde. Der Schmelzpunkt war 63° und änderte sich durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Chloroform nicht. Siedepunkt, sowie Schmelzpunkt und alle anderen Eigenschaften sind mit jenen des Parabromphenols übereinstimmend.

Analysen.

I. 0·2060 Grm. Substanz gaben 0·3154 Grm Kohlensäure und 0·0555 Grm. Wasser.

II. 0·1811 Grm. Substanz lieferten 0·1933 Grm. Bromsilber und 0·0018 Grm. Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für C_6H_5BrO
	I.	II.	
C	41·75	—	41·62
H	2·99	—	2·89
Br	—	46·12	46·24

Der Körper ist demnach Parabromphenol und musste entsprechend den Angaben Fittigs beim Verschmelzen mit Kali nicht Hydrochinon, sondern unter Umlagerung der Seitenketten Resorcin liefern. Der Versuch bestätigte dies. Nachdem die Kalischmelze in verdünnter Salzsäure gelöst und filtrirt worden war, wurde mit Äther aufgenommen, und der Verdunstungsrückstand, der über Schwefelsäure allmählig zu erstarren begann, destillirt.

Das Destillat erstarrte fast völlig und wurde nach dem Absaugen auf einer Thonplatte aus Benzol zweimal umkrystallisirt, wodurch sich der Schmelzpunkt von 95° auf 108° erhöhte. Fittig gibt für aus Benzol umkrystallisirtes Resorcin 110° an. Durch die Eisenreaction, sowie durch die Reaction von Barth und Weidel wurde der weitere Beweis geliefert.

Nachdem alles aus alkalischer sowohl, als auch aus saurer Lösung Flüchtige, mit Wasserdampf abgetrieben worden war, blieb in der Retorte ein zäher, bei etwas höherer Temperatur dickflüssiger, schwarzbrauner Körper zurück. Versuche aus demselben Hydrochinon oder den Monomethyläther desselben abzuscheiden, misslangen. Beim Destilliren zersetzt sich die Substanz sehr stark, und das Destillat, das übrigens nur einen geringen Theil der destillirten Masse ausmacht, während in der Retorte eine kohlige Masse zurückbleibt, wird an der Luft bald wieder harzartig.

Vielleicht liesse sich durch Einhaltung einer niederen Temperatur die Harzbildung vermeiden oder einschränken, geht ja doch bei 150° die Reaction ausserordentlich schöner von statten als bei 200°.

III. Einwirkung von Natriummethylat auf symmetrisches Tribrombenzol.

Der Versuch wurde in derselben Weise ausgeführt, wie schon beim Monobrombenzol beschrieben worden ist, und über die, drei Bromatomen äquivalente Natriummenge wurde noch ein 10procentiger Überschuss genommen.

Um Harzbildung zu vermeiden, hielt ich es für vortheilhafter, die Röhre längere Zeit nicht allzustark zu erhitzen, als sie kürzere Zeit einer höheren Temperatur auszusetzen. In dem einen, wie in dem anderen Falle ist die Reaction insofern vollständig, als keine nachweisbare Menge von Tribrombenzol unangegriffen bleibt.

Wurde 2—3 Tage lang auf 120—130° erwärmt, so war der Röhreninhalt bräunlichgelb gefärbt und enthielt die charakteristischen Bromnatriumkrystalle, daneben aber auch nadelförmige Krystalle in geringerer Menge.

Das mit Alkohol in einen Kolben gespülte Reactionsproduct wurde hierauf vom Alkohol und Methylalkohol befreit, wobei mit

den Alkoholdämpfen eine geringe Menge eines durch Wasser abscheidbaren Öls sich verflüchtigte. Der stark alkalisch reagirende Rückstand wurde hierauf mit wenig Wasser versetzt und mit Äther extrahirt. Dieser nahm eine bedeutende Menge eines Öls auf, das nach dem Abdunsten des Lösungsmittels mit brauner Farbe zurückblieb und nach einiger Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller in der Kälte, zu einem mit Öl durchtränkten Krystallkuchen erstarrte.

Derselbe wurde mit mässig starker, kalter Kalilauge übergossen, der Brei einige Zeit umgerührt, filtrirt und mit immer verdünnterer Lauge, zum Schluss mit Wasser nachgewaschen. Auf diese Weise wurde ein in Kali unlöslicher, von einem darin löslichen Körper getrennt. Ich will diesen mit *A*, jenen mit *B* bezeichnen.

Dies erscheint darum merkwürdig, weil ursprünglich *A* mit *B* zugleich der stark alkalischen Lösung durch Äther entzogen worden war; nichtsdestoweniger ist die Trennung eine ziemlich vollständige.

Bequemer aber und für die Gewinnung von *B* besonders geeignet ist folgendes Vorgehen. Das vom Alkohol befreite Rohproduct, das *A* und *B* enthält, wird, alkalisch wie es ist, aus einer Retorte mit gespanntem Wasserdampf destillirt. *B* geht verhältnissmässig sehr leicht über und setzt sich im Destillat als bald erstarrendes Öl zu Boden. (Das schon früher beim Abdestilliren des Alkohols in geringer Menge mitgerissene Öl ist damit identisch.)

Man kann nun den Retortenrückstand ansäuern und weiter destilliren, wobei *A* übergeht. Doch habe ich den grössten Theil dieses Körpers nach seiner auf die eine oder die andere Weise erfolgten Trennung von *B* auf folgende Weise gereinigt. Die alkalische Lösung von *A* wird angesäuert und mit Äther extrahirt. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt ein braunes Öl, das schon beim Abkühlen durch kaltes Wasser zum Theil erstarrt. Dasselbe wurde durch Destillation aus einem kleinen Retörtchen im Wasserstoffstrome als ein kaum merklich gelb gefärbter, etwas von Öl durchzogener Krystallkuchen erhalten, während im Retörtchen eine nicht allzu bedeutende harzige Masse zurückblieb. Wird das Destillat nochmals übergetrieben, so bleibt fast kein

Rückstand, und das Übergegangene ist nunmehr schneeweiss; es wird von den geringen noch vorhandenen Spuren eines Öls durch Pressen gereinigt.

Das so gewonnene Product gibt zwar bei der Analyse schon dieselben Resultate wie durch Umkrystallisiren gereinigtes, scheint aber doch eine Beimischung zu enthalten, die den Schmelzpunkt alterirt und auch bewirkt, dass es sich an der Luft und am Lichte langsam gelblichgrau färbt. Zum Umkrystallisiren kann warmes Wasser verwendet werden, in dem es schwer löslich ist, besser jedoch ist zu diesem Zwecke Petroleumäther zu benützen. Aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt bleibt es an der Luft schneeweiss; es wird bei 75° weich und ist bei 76·5° völlig geschmolzen. In Äther, Alkohol und den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, schwer in Wasser und Petroleumäther. Mit Eisenchlorid gibt es eine stark violette, nicht wieder verblassende Färbung. Von diesem Körper erhält man über 40 Procent des angewandten Tribrombenzols.

Analysen.

I. 0·3550 Grm. Substanz gaben 0·3690 Grm. Kohlensäure und 0·0534 Grm. Wasser.

II. 0·1964 Grm. Substanz gaben 0·2920 Grm. Bromsilber und 0·0015 Grm. Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_6H_4Br_2O$
C	28·34	—	28·57
H	1·67	—	1·59
Br	—	63·83	63·49

Die Substanz ist demnach ein bisher unbekanntes Dibromphenol, und da ich vom symmetrischen Tribrombenzol ausgegangen war, ist auch anzunehmen, dass das Product symmetrische Stellung besitze; dies wurde bestätigt durch die

Verschmelzung mit Kali.

Dibromphenol wurde mit der 8—10fachen Menge Kali sehr vorsichtig verschmolzen, da die Reaction auch bei gelinder Temperatur sehr heftig ist.

Die erkaltete Schmelze, wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, vom Harz filtrirt und mit Äther ausgeschüttelt, wobei zu bemerken ist, dass die durch den Äther entfärbte Flüssigkeit bald wieder nachdunkelte. Der Verdunstungsrückstand bestand aus einer braunen Masse, die nur partiell krystallinisch erstarrte, und sich in Wasser leicht löste. Die verdünnte wässerige Lösung wurde mit Bleizucker versetzt, von dem dabei Ausgeschiedenen filtrirt, worauf aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt wurde. Das nunmehr schwach essigsaure Filtrat wurde mit gefälltem kohlensaurem Kalk neutralisirt, und nachdem vom Überschuss des letzteren getrennt worden war, mit Äther abermals aufgenommen. Der Verdunstungsrückstand bestand aus hellgelben, noch etwas klebrigen Krystallen. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser erhöhte sich ihr Schmelzpunkt von 195° auf 202° (Phloroglucin 209°). Einen mit Salzsäure befeuchteten Holzspahn färbten sie intensiv rothviolett, mit Vanillin und concentrirter Salzsäure gaben sie eine intensiv rothe Fällung. Auch mit Anilinnitrat und Kaliumnitrit entstand ein dunkelzinnoberrother Niederschlag. Der Geschmack endlich war ausgesprochen süss.

Damit ist das Product der Kalischmelze als Phloroglucin identificirt. Da das Dibromphenol vom Schmelzpunkt 76·5° aus symmetrischem Tribrombenzol entsteht, und symmetrisches Phloroglucin aus ihm erhalten wird, so ist damit die relative Stellung seiner Seitenketten bewiesen.

Wie schon erwähnt, ist die Ausbeute an Dibromphenol eine sehr befriedigende; leider ist dies nicht der Fall bei dem, sei es durch Destillation mit Wasserdampf, sei es durch Behandeln mit Kali von demselben getrennten Körper.

B.

B wurde in einer Menge erhalten, die 10% des angewandten Tribrombenzols nie erreichte. Es wurde durch Pressen von einer öligen Substanz befreit. Der Presskuchen war gelblich, wenn *B* von *A* durch Natronlauge, schneeweiss, wenn es durch Wasserdampf davon getrennt worden war. Die Substanz wurde aus Äther, Alkohol, Ätheralkohol und Methylalkohol umkrystallisirt, von welchen Lösungsmitteln sie in bedeutender Menge auf-

genommen wird. Die so gewonnenen Krystalle sind vollkommen gleichartig aussehende, allseitig prächtig ausgebildete, scheinbar rhombische Tafeln. Verschiedene Krystallisationen aber zeigten bei gleichem Habitus sehr differirende Schmelzpunkte. (32—35°, 34—37°, 38—42°.) Analysen dieses schönen vollkommen unzersetzt destillirbaren Körpers gaben wechselnde Resultate.

Die Dampfdichte wurde als um 240 liegend bestimmt (H=1). Ich vermuthete daher, dass ich es mit einem Gemenge zu thun haben müsse, und zwar von Dibromanisol und Monobromresorcindimethyläther. Ersterem entspricht das Moleculargewicht von 266, letzterem von 217.

Endlich gelang es mir nach sehr häufigem erfolglosem Umkrystallisiren eine geringe Menge von anders aussehenden schönen nadelförmigen Prismen zu erhalten, und zog mit ihrer Hilfe aus der Lösung der plattenförmigen Krystalle in Methylalkohol eine genügende Menge homogener Prismen, um dieselben für sich umkrystallisiren zu können. Die so gewonnenen, prächtigen Krystalle wurden verwendet, um durch Analyse und Dampfdichte über die Natur derselben ins Klare zu kommen.

Analysen.

I. 0·2248 Grm. Substanz gaben 0·2647 Grm. Kohlensäure und 0·0490 Grm. Wasser.

II. 0·2209 Grm. Substanz gaben 0·3028 Grm. Bromsilber und 0·0031 Grm. Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für Dibromanisol.
C	32·11	—	31·58
H	2·42	—	2·26
Br	—	59·37	60·15

Dass die Analysen der Substanz nicht vollkommen auf Dibromanisol stimmten, ist durch die Schwierigkeit ihrer Trennung von dem zweiten Körper leicht zu erklären.

Letzterer zeigte nämlich einen höheren Kohlenstoff- und Wasserstoff-, dagegen einen kleineren Bromgehalt. Die Dampfdichtebestimmung beseitigt jedoch jeden Zweifel an der oben aufgestellten Formel.

Dampfdichtenbestimmung nach V. Mayer.

Substanz = 0·0849 Grm. t = 14° B = 751·5 Mm. V = 7·85 Ccm.

	Gefunden	Berechnet	
Dampfdichte	261.	266.	(H = 1.)

Der Schmelzpunkt des Dibromanisol liegt bei 37—38°, bei dem Umstande aber, dass dasselbe jedenfalls eine geringe Menge des mit ihm zusammen krystallisirenden Körpers noch enthielt, dürfte die Annahme, dass das vollkommen reine Dibromanisol etwas höher schmelze, gerechtfertigt sein.

Ich konnte von diesem Körper nur eine sehr geringe, nur für die nothwendigsten Bestimmungen genügende Menge isoliren; nachdem im Ganzen bloss 0·6 Grm. erhalten worden waren, gelang es mir nicht, aus den Mutterlaugen auch nur einen einzigen nadelförmigen Krystall zu bekommen. Trotzdem aber änderten die prachtvollen Rhomben von ausgezeichneter Spaltbarkeit, die ich nun ausschliesslich erhielt, noch immer ihre Zusammensetzung, und zwar in der Weise, dass der Bromgehalt langsam fiel, der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt hingegen allmählig stieg.

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I.	II.	III.
Br	58·5	54·8	51·6
C	—	34·7	35·7
H	—	2·9	3·3

Alles deutete auf ein Gemisch von Dibromanisol mit einem zweiten bromfreien Körper, oder einem von geringerem Bromgehalt; über diesen zweiten Körper, der ja keine Hydroxylgruppe enthalten kann, bleibt kaum eine andere Annahme, als dass er Monobromresorcinäther oder Phloroglucintrimethyläther sei, es ist mir jedoch nicht gelungen, daraus eine reine analysirbare Substanz zu isoliren.

Ich muss nun noch eines Versuchs erwähnen, durch den ich über das in den rhombisch geformten Krystallen vorliegende Gemisch ins Klare zu kommen hoffte. Die Reaction von Natriummethylat auf Tribrombenzol wurde nämlich in etwas veränderter

Weise durchgeführt. Den zur Darstellung von Natriummethylat nöthigen Methylalkohol entwässerte ich völlig dadurch, dass ich ihn vorher mehrfach über Natrium destillirte, in der Meinung, dadurch die Bildung des Dibromphenols einzuschränken, dagegen aber mehr an methoxylirten Producten zu gewinnen.

Ausserdem erhitzte ich auf höhere Temperatur (150°), weil ich hoffte, dadurch den Austausch eines zweiten Bromatoms zu befördern. Allerdings konnte ich, um Harzbildung zu vermeiden, diese Temperatur nur kürzere Zeit (14 St. lang) einhalten.

Die Trennung der Producte wurde in der schon erwähnten Weise mittelst Wasserdampfes bewirkt; leider aber war auch diesmal das Dibromphenol Hauptproduct.

Der Körper der aus alkalischer Lösung durch Wasserdampf übergerissen wurde, krystallisirte nunmehr aus Methylalkohol in prächtigen, sechsseitigen, dem Ansehen nach von den früher beschriebenen völlig verschiedenen Platten von ausgezeichneter Spaltbarkeit. Dieselben zeigten einen höheren Schmelzpunkt (von 55—59°). Leider aber erhielt ich zu wenig, um sie für die Analyse reinigen zu können, und da mein Vorrath an Tribrombenzol zu Ende war, musste ich die Versuche abbrechen.

Späterhin werde ich über diese Körper weitere Versuche anstellen, und ebenso hoffe ich in nicht allzu ferner Zeit über das Verhalten anderer Brombenzole beim Erhitzen mit Natriummethylat berichten zu können.

Ein Raumcoordinatensystem der Kreise einer Ebene.

Von Prof. Dr. **P. H. Schoute** in Groningen.

In einer kleinen Arbeit über den Brocard'schen Kreis [1] bin ich auf ein Coordinatensystem gestossen, das vielleicht in weiteren Kreisen bekannt zu sein verdient. Ich werde es in den nächsten Zeilen zu beschreiben versuchen.

Ist ABC das Coordinatendreieck und sind die in bekannter Weise mit geeigneten Zeichen versehenen Abstände x, y, z des Punktes P von den Seiten des Dreieckes ABC die Coordinaten dieses Punktes, so werden der dem Dreiecke ABC umgeschriebene Kreis und die unendlich entfernte Gerade bekanntlich durch die Gleichungen gegeben:

$$U \equiv yz \sin A + zx \sin B + xy \sin C = 0,$$
$$G \equiv x \sin A + y \sin B + z \sin C = 0.$$

Eliminirt man nun nach einander jede der drei Coordinaten x, y, z aus diesen beiden Gleichungen, so erhält man:

$$a_1^2 \equiv y^2 + z^2 + 2yz \cos A = 0,$$
$$b_1^2 \equiv z^2 + x^2 + 2zx \cos B = 0,$$
$$c_1^2 \equiv x^2 + y^2 + 2xy \cos C = 0,$$

wo a_1, b_1, c_1 die Seiten des von den Projectionen des Punktes x, y, z auf die Seiten von ABC als Eckpunkte bestimmten „Fusspunktedreiecks" dieses Punktes bedeuten. Also geben diese drei Gleichungen die als Punktkreise betrachteten Eckpunkte des Dreiecks ABC an. Damit ist aber offenbar die Bedeutung von:

$$\lambda(y^2 + z^2 + 2yz \cos A) + \mu(z^2 + x^2 + 2zx \cos B)$$
$$+ \nu(x^2 + y^2 + 2xy \cos C) = 0$$

[1] Verslagen en mededeelingen der Kon. Akad. te Amsterdam, deel 3, 3e reeks.

oder, in abgekürzter Schreibweise, von

$$\lambda a_1^2 + \mu b_1^2 + \nu c_1^2 = 0$$

gegeben als die Gleichung eines bestimmten Kreises des Netzes, das den *ABC* umgeschriebenen Kreis zum Orthogonalkreise hat. Und da der umgeschriebene Kreis dem Netze nicht angehört, so gilt der Satz:

„Jeder Kreis der Ebene hat eine Gleichung, die in die Gestalt

$$U + \lambda a_1^2 + \mu b_1^2 + \nu c_1^2 = 0 \qquad 1)$$

gebracht werden kann.“ [1]

(Oder, da *U* den doppelten Inhalt des Fusspunktedreiecks des Punktes (x, y, z) angibt, in anderer Fassung:

„Der Ort der Punkte *P*, für welche der Inhalt und die Seitenquadrate des Fusspunktedreiecks einer bestimmten linearen Gleichung genügen, ist ein Kreis.“)

Ich nenne λ, μ, ν die cyklischen Coordinaten des Kreises und weise diesem Kreise (λ, μ, ν) den Punkt *P* des Raumes mit den orthogonalen Raumcoordinaten λ, μ, ν als Bildpunkt zu. Dann fragt es sich, in welcher Beziehung zwei Bildpunkte *P* zu einander stehen, deren Kreise einander rechtwinklig schneiden, einander berühren, u. s. w.

---

1. Es ist bekanntlich die allgemeine Kreisgleichung die Gleichung eines Kreisbüschels, eines Kreisnetzes, oder eines linearen Systems von Kreisen, je nachdem sie ein, zwei oder drei Parameter linear enthält. Desshalb entspricht jedem Netze von Kreisen eine Ebene von Bildpunkten, jedem Büschel von Kreisen eine Gerade von Bildpunkten. Daher erzeugt die Verwandtschaft von den einzelnen Kreisen der Ebene mit den Netzen

[1] Da der Kreis von Brocard für λ, μ, ν den gleichen Werth $-\frac{1}{2}\mathrm{tg}\,\delta$ liefert, wo δ der Winkel von Brocard ist von *ABC*, so ist der Kreis von Brocard der Ort der Punkte, deren Fusspunktedreiecke in Drehungssinn und Winkel von Brocard mit *ABC* übereinstimmen. Ebenso ist die Gerade von Lemoine der Ort der Punkte, deren Fusspunktedreiecke von entgegengesetztem Drehungssinne und gleichem Brocard'schen Winkel sind mit *ABC*. (Verslagen en mededeelingen, l. c.)

der sie senkrecht durchschneidenden Kreise eine Verwandtschaft im Raume, wobei jedem Punkte P eine Ebene π und umgekehrt jeder Ebene π ein Punkt P zugeordnet ist. Und da dem Character der Verwandtschaft nach den Ebenen durch P die Punkte der dem Punkte P entsprechenden Ebene π entsprechen, so hat man es hier mit zwei involutorischen reciproken Raumsystemen zu thun, die also entweder ein räumliches Polarsystem oder ein Nullsystem bilden, je nachdem es Ausnahme oder Regel ist, dass eine Ebene π den entsprechenden Punkt P enthält.

Dem Anfangspunkte der Coordinaten entspricht die unendlich ferne Ebene. Denn es ist:

$$\lambda a_1^2+\mu b_1^2+\nu c_1^2 = 0$$

das Netz der den umgeschriebenen Kreis senkrecht durchschneidenden Kreise, und diese Gleichung enthält U nicht, wesshalb die Coordinaten der den Kreisen dieses Netzes entsprechenden Bildpunkte sämmtlich unendlich sind. Hieraus folgt unmittelbar, dass die involutorische Verwandtschaft der reciproken Raumsysteme kein Nullsystem sein kann, dass sie vielmehr ein räumliches Polarsystem bilden in Bezug auf eine Fläche zweiter Ordnung, welche den Anfangspunkt zum Mittelpunkte hat.

Es sei:

$$a_{11}x^2+a_{22}y^2+a_{33}z^2+2a_{23}yz+2a_{31}zx+2a_{12}xy = 1$$

die Gleichung der Fläche des räumlichen Polarsystemes, deren noch unbestimmte Coëfficienten a_{ik} nun weiter bestimmt werden sollen. Dazu bemerke man, dass dem Punktkreise A mit den Coordinaten $\lambda = \infty$, $\frac{\mu}{\lambda} = 0$, $\frac{\nu}{\lambda} = 0$ das Netz der durch den Punkt A gehenden Kreise entspricht. Ist nun J der Inhalt des Dreiecks ABC mit den Seiten a, b, c, so sind die Seiten des Fusspunktedreieckes von A, gegeben durch 0, $\frac{2J}{a}$, $\frac{2J}{a}$. Desshalb wird jeder Kreis 1) unter der Bedingung $\mu+\nu = 0$ durch A gehen; d. h. dem unendlich fernen Punkte der x-Axe entspricht die Ebene $y+z = 0$. Also ist $a_{11}x+a_{12}y+a_{13}z = 0$ mit $y+z = 0$ identisch, d. h. $a_{11} = 0$, und $a_{12} = a_{13}$, was nebst analogen Betrachtungen der

Punktkreise B und C und ihrer Netze beweist, dass die Gleichung der Fläche sich auf

$$k(yz+zx+xy)=1$$

vereinfacht, worin jetzt nur noch k zu bestimmen ist.

Die unendlich ferne Gerade der Ebene ist der Orthogonalkreis des Netzes aller Geraden der Ebene. Diese Bemerkung kann zur Bestimmung von k benützt werden. Erstens gibt die Bedingung, dass 1) mit der Gleichung

$$(ax+by+cz)^2=0$$

der als Kreis betrachteten unendlich fernen Doppelgeraden identisch sei, für die Coordinaten dieser Geraden die Gleichungen

$$\frac{\mu+\nu}{a^2}=\frac{\nu+\lambda}{b^2}=\frac{\lambda+\mu}{c^2}=\frac{\sin A+2\lambda\cos A}{2bc}=\frac{\sin B+2\mu\cos B}{2ca}=$$
$$=\frac{\sin C+2\nu\cos C}{2ab},$$

woraus man findet:

$$\lambda=\tfrac{1}{2}\cot A,\ \mu=\tfrac{1}{2}\cot B,\ \nu=\tfrac{1}{2}\cot C.$$

Und zweitens ist der Coëfficient von x^2+y^2 in der Kreisgleichung 1), wie die Auswerthung zeigt:

$$-\tfrac{1}{4}(\sin 2A+\sin 2B+\sin 2C)+\lambda\sin^2 A+\mu\sin^2 B+\nu\sin^2 C$$

oder

$$\lambda\sin^2 A+\mu\sin^2 B+\nu\sin^2 C-\sin A\sin B\sin C,$$

wesshalb dem Punkte

$$x=\tfrac{1}{2}\cot A,\ y=\tfrac{1}{2}\cot B,\ \nu=\tfrac{1}{2}\cot C$$

die Ebene

$$x\sin^2 A+y\sin^2 B+z\sin^2 C=\sin A\sin B\sin C$$

entspricht. Es ist desshalb $k=4$ und die Fläche des Polarsystems von der Gleichung

$$4(yz+zx+xy)=1 \qquad 2)$$

gekennzeichnet.

---

2. Das gefundene zweiblätterige Umdrehungshyperboloid 2) ist von grosser Bedeutung bei der Behandlung der cyklischen Coordinaten. Nicht nur gestattet es die Bedingung des einander senkrechten Durchschneidens der beiden Kreise $(\lambda_1, \mu_1, \nu_1)$ und $(\lambda_2, \mu_2, \nu_2)$ ganz allgemein in der Form:

$$\lambda_2(\mu_1+\nu_1)+\mu_2(\nu_1+\lambda_1)+\nu_2(\lambda_1+\mu_1) = {}^1/_2 \qquad 3)$$

zu geben, es ist auch als Ort der in ihren Polarebenen liegenden Punkte der Ort der Bildpunkte jener Kreise, die dem Netze der sie senkrecht schneidenden Kreise angehören, und also sich selbst senkrecht schneiden, d. h. der Ort der Bildpunkte der Punktkreise der Ebene und der als Kreis betrachteten unendlich weiten Geraden. Und es war vorauszusehen, dass dieser Ort der Bildpunkte der Punktkreise eine Fläche zweiter Ordnung ist, denn es enthält jedes Kreisbüschel zwei Punktkreise. Es werden nun weiter die zwei Punktkreise eines Büschels reell oder imaginär sein, je nachdem die Gerade der Bildpunkte das Hyperboloid in reellen oder imaginären Punkten schneidet. Und wenn die Gerade der Bildpunkte das Hyperboloid berührt, so fallen die beiden Punktkreise des entsprechenden Büschels zusammen und die Kreise berühren einander. Daher ist die Bedingung, welche aussagt, dass die Kreise $(\lambda_1, \mu_1, \nu_1)$ und $(\lambda_2, \mu_2, \nu_2)$ einander berühren, identisch mit der Bedingung, dass das Hyperboloid von den Bildgeraden des von den beiden Kreisen bestimmten Büschels berührt wird. Also ist die Bedingung in der Form:

$$\{4(\mu_1\nu_1+\nu_1\lambda_1+\lambda_1\mu_1)-1\}\{4(\mu_2\nu_2+\nu_2\lambda_2+\lambda_2\mu_2)-1\} =$$
$$= \{2(\lambda_1+\mu_1+\nu_1)(\lambda_2+\mu_2+\nu_2)-2(\lambda_1\lambda_2+\mu_1\mu_2+\nu_1\nu_2)-1\}^2 \qquad 4)$$

zu schreiben.

---

3. Ist P der Bildpunkt eines bestimmten Kreises K, π seine Polarebene in Bezug auf das Hyperboloid und E die Durchschnittscurve dieser Fläche mit π, so entsprechen den Punkten von E offenbar Punktkreise, welche K senkrecht schneiden, d. h. die Punkte von K. Es hat also die Abbildung des Hyperboloids

auf die Ebene einen ganz einfachen Character, da den ebenen Schnitten E der krummen Fläche Kreise der Ebene entsprechen.[1]

Die Fläche 2) ist unabhängig von der Gestalt des Dreiecks ABC. Allein es ändert sich den Coordinatenwerthen nach mit der Gestalt des Dreieckes ABC die Lage des Bildpunktes P_∞ der unendlich fernen Gerade der Ebene auf dem Hyperboloide. Und dies beeinflusst natürlich die Lage des Bildpunktes irgend eines Punktkreises der Ebene. Sucht man z. B. den Bildpunkt des Centrums des umgeschriebenen Kreises, welches als Punktkreis auftritt in dem Kreisbüschel, das von dem umgeschriebenen Kreise und der unendlich weiten Geraden bestimmt wird, so findet man den Punkt, der P_∞ auf den Hyperboloide diametral gegenüberliegt, und es ändert also dieser Punkt seine Lage mit P_∞.

Ebenso wie der Bildpunkt des Centrums H des umschriebenen Kreises gefunden wird, findet man auch den Bildpunkt des Centrums irgend eines Kreises K als den zweiten Schnittpunkt der Geraden PP_∞ mit dem Hyperboloide. Also sind alle Punkte des Raumes Bildpunkte von Kreisen mit reellen Centren. Aber es ist der Radius reell oder imaginär, je nachdem der Bildpunkt des Kreises ausserhalb oder innerhalb des Hyperboloids liegt, u. s. w.

(Zwei reelle Kreise schneiden einander, oder nicht, je nachdem die Verbindungslinie der beiden ausserhalb der Fläche liegenden Bildpunkte die Fläche schneidet oder nicht. Im letzteren Falle sind die Schnittpunkte der Polare dieser Verbindungslinie mit der Fläche die Bildpunkte der Grenzpunkte des von den beiden Kreisen bestimmten Büschels.)

Den Eckpunkten eines Poltetraëders des Hyperboloids entsprechen vier Kreise der Ebene, welche zu je zweien einander senkrecht schneiden. Da von den vier Eckpunkten eines Poltetraëders allemal ein einziger innerhalb der Fläche liegt, ist

---

[1] Es entsprechen die beiden imaginären Kreispunkte der Ebene, welche die Fundamentalpunkte der Transformation sind, jenen imaginären Geraden des Hyperboloides, welche durch den der unendlich fernen Geraden der Ebene entsprechenden Punkt P_∞ der krummen Fläche gehen; auf dieser ist P_∞ der einzige Fundamentalpunkt.

einer der vier Kreise stets ein Kreis mit imaginärem Radius. Obendrein erkennt man leicht, dass die vier Centra dieser Kreise die Eckpunkte eines Dreiecks mit seinem Höhenschnittpunkte bilden.

Es kann die Betrachtung des gefundenen Hyperboloides manches Kreisproblem beleuchten. Davon mag noch ein Beispiel den Beweis erbringen. Es ist bekannt, dass es acht Kreise gibt, welche drei gegebene Kreise senkrecht schneiden. Es wird dies durch die Betrachtung des Raumsystems bewahrheitet, denn die drei Tangentenkegel von drei Punkten schneiden einander in acht Punkten. Und es kann, wie unmittelbar einleuchtet, die Zahl der Lösungen irgend eines Problems, wobei der zu bestimmende Kreis von drei gegebenen Kreisen einige berühren und die andern senkrecht schneiden muss, stets als die Zahl der Schnittpunkte von Kegeln und Ebenen gefunden werden.

---

4. Ich endige mit einigen Bemerkungen in Bezug auf die Ausdehnung des Kreisproblems der Ebene zum analogen Kugelproblem im Raume.

Es kann nämlich, wenn $U=0$ die Gleichung der dem Coordinatentetraëder umschriebenen Kugel ist und $p_x=0$, $p_y=0$, $p_z=0$, $p_w=0$ die Ergebnisse der Elimination jeder der Veränderlichen x, y, z, w aus $U=0$ und der bekannten Gleichung der unendlich fernen Ebene darstellen, die Gleichung irgend einer Kugel in der Form:

$$U+\varkappa p_x+\lambda p_y+\mu p_z+\nu p_w=0$$

geschrieben, und $\varkappa$, λ, μ, ν als die Coordinaten dieser Kugel betrachtet werden. Allein es stehen der geometrischen Deutung dieser Gleichungen viele Hindernisse im Wege. Erstens ist es mir nicht gelungen den Grössen U, p_x, p_y, p_z, p_w eines Punktes $\varkappa$, λ, μ, ν einen einfachen geometrischen Sinn beizulegen. Und so lange dies nicht der Fall ist, bleibt es unmöglich die Coordinaten $\varkappa$, λ, μ, ν einer durch vier Punkte bestimmten Kugel unmittelbar aus den Coordinaten dieser vier Punkte zu entnehmen, und muss man also die Parameter $\varkappa$, λ, μ, ν mittelst einer sehr langwierigen Coëfficientenvergleichung zweier Gleichungen bestimmen.

Ist (zw) die Länge der Kante des Tetraëders, welche den Durchschnitt der Ebenen $x=0$, $y=0$, bildet und $(\widehat{zw})$ der Winkel dieser zwei Ebenen, so ist die Gleichung der umgeschriebenen Kugel

$$U \equiv \Sigma(zw)\sin(\widehat{zw})\,zw = 0,$$

wo für zw jede Combination von zwei der vier Coordinaten zu nehmen ist. Sind i_x, i_y, i_z, i_w die Inhalte der Seitenflächen des Tetraëders, so ist:

$$U + (kx+ly+mz+nw)(xi_x+yi_y+zi_z+wi_w) = 0$$

also die Gleichung irgend einer Kugel. Desshalb kann die Coëfficientenvergleichung aus dieser Gleichung und der früheren die Coordinaten $\varkappa$, λ, μ, ν der Kugel ausgedrückt durch die Coordinaten der bestimmenden Punkte ergeben.

Ein zweites Hinderniss für die geometrische Deutung besteht darin, dass die Übertragung nicht auf einen dreidimensionalen, sondern auf einen vierdimensionalen Punktraum führt. Hiemit sind, wie ich meine, die Schwierigkeiten bei der Ausdehnung des Problems auf den Raum dargethan.

Über einen Satz der Kegelschnittlehre.

Von F. Mertens.

Bekannt sind nebst ihren Umkehrungen die Sätze der Lehre von den Kegelschnitten, dass zwei einem Kegelschnitte einbeschriebene Dreiecke einem Kegelschnitte umschrieben und dass zwei Poldreiecke eines Kegelschnittes einem Kegelschnitte einbeschrieben, beziehungsweise umschrieben sind. Es scheint indess nicht bemerkt worden zu sein, dass sich noch ein Satz ähnlicher Art, welcher sich durch seine Symmetrie und Anwendbarkeit empfiehlt, aufstellen lässt, wiewohl inhaltsverwandte Sätze (vergl. Pfaff's Neuere Geometrie II. Theil 399) bekannt sind. Derselbe lautet folgendermassen:

Ein umschriebenes Dreieck und ein Poldreieck eines Kegelschnittes haben die Eigenschaft, dass letzteres ein einbeschriebenes Dreieck und ersteres ein Poldreieck eines (und desselben) Kegelschnittes sind und umgekehrt.

Es seien, um diesen Satz zu beweisen,

$$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \qquad \beta_1, \beta_2, \beta_3 \qquad \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3 \tag{1}$$

$$\alpha_1', \alpha_2', \alpha_3' \qquad \beta_1', \beta_2', \beta_3' \qquad \gamma_1', \gamma_2', \gamma_3' \tag{2}$$

die Coordinaten der Eckpunkte der beiden Dreiecke und

$$F = 0$$

die Gleichung des Kegelschnittes in Strahlencoordinaten u_1, u_2, u_3, welchem das erste Dreieck umschrieben und dessen Poldreieck das zweite ist. Man kann dann den Ausdruck F identisch auf die Formen

$$F = \lambda u_\beta u_\gamma + \mu u_\gamma u_\alpha + \nu u_\alpha u_\beta$$

$$F = \rho u_{\alpha'}^2 + \sigma u_{\beta'}^2 + \tau u_{\gamma'}^2$$

bringen, wo in üblicher Weise

$$u_\alpha = u_1\alpha_1 + u_2\alpha_2 + u_3\alpha_3$$
$$u_\beta = u_1\beta_1 + u_2\beta_2 + u_3\beta_3$$
$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot$$

gesetzt worden ist. Hieraus folgt die Identität

$$\lambda u_\beta u_\gamma + \mu u_\gamma u_\alpha + \nu u_\alpha u_\beta - \rho u_{\alpha'}^2 - \sigma u_{\beta'}^2 - \tau u_{\gamma'}^2 = 0,$$

welche mit den sechs Gleichungen

$$\begin{array}{l}
\lambda\beta_1\gamma_1 + \mu\gamma_1\alpha_1 + \nu\alpha_1\beta_1 - \rho\alpha_1'^2 - \sigma\beta_1'^2 - \tau\gamma_1'^2 = 0 \\
\lambda\beta_2\gamma_2 + \quad . \quad . \quad - \rho\alpha_2'^2 - \quad . \quad . \quad = 0 \\
\lambda\beta_3\gamma_3 + \quad . \quad . \quad - \rho\alpha_3'^2 - \quad . \quad . \quad = 0 \\
\lambda(\beta_2\gamma_3 + \beta_3\gamma_2) + \mu(\gamma_2\alpha_3 + \gamma_3\alpha_2) + \nu(\alpha_2\beta_3 + \alpha_3\beta_2) - 2\rho\alpha_2'\alpha_3' - 2\sigma\beta_2'\beta_3' - 2\tau\gamma_2'\gamma_3' = 0 \\
\lambda(\beta_3\gamma_1 + \beta_1\gamma_3) + \quad . \quad . \quad - 2\rho\alpha_3'\alpha_1' - \quad . \quad . \quad = 0 \\
\lambda(\beta_1\gamma_2 + \beta_2\gamma_1) + \quad . \quad . \quad - 2\rho\alpha_1'\alpha_2' - \quad . \quad . \quad = 0
\end{array}$$

zusammenfällt. Schafft man aus denselben die Zahlen λ, μ, ν, ρ, σ, τ fort, so ergibt sich

$$\begin{vmatrix}
\beta_1\gamma_1, & \beta_2\gamma_2, & \beta_3\gamma_3, & \beta_2\gamma_3+\beta_3\gamma_2, & \beta_3\gamma_1+\beta_1\gamma_3, & \beta_1\gamma_2+\beta_2\gamma_1 \\
\gamma_1\alpha_1, & . & ., & \gamma_2\alpha_3+\gamma_3\alpha_2, & . & . \\
\alpha_1\beta_1, & . & ., & \alpha_2\beta_3+\alpha_3\beta_2, & . & . \\
\alpha_1'^2, & \alpha_2'^2, & \alpha_3'^2, & 2\alpha_2'\alpha_3', & 2\alpha_3'\alpha_1', & 2\alpha_1'\alpha_3' \\
\beta_1'^2, & . & . & 2\beta_2'\beta_3', & . & . \\
\gamma_1'^2, & . & ., & 2\gamma_2'\gamma_3', & . & .
\end{vmatrix} = 0.$$

Dies ist aber genau die nothwendige und hinreichende Bedingung für die Verträglichkeit der sechs Gleichungen

$$\begin{array}{l}
a_{11}\beta_1\gamma_1 + a_{22}\beta_2\gamma_2 + a_{33}\beta_3\gamma_3 + a_{23}(\beta_2\gamma_3 + \beta_3\gamma_2) + a_{31}(\beta_3\gamma_1 + \beta_1\gamma_3) + \\
\qquad a_{12}(\beta_1\gamma_2 + \beta_2\gamma_1) = 0 \\
a_{11}\gamma_1\alpha_1 + \quad . \quad . \quad + a_{23}(\gamma_2\alpha_3 + \gamma_3\alpha_2) + \quad . \quad = 0 \\
a_{11}\alpha_1\beta_1 + \quad . \quad . \quad + a_{23}(\alpha_2\beta_3 + \alpha_3\beta_2) + \quad . \quad = 0 \\
a_{11}\alpha_1'^2 + a_{22}\alpha_2'^2 + a_{33}\alpha_3'^2 + 2a_{23}\alpha_2'\alpha_3' + 2a_{31}\alpha_3'\alpha_1' + 2a_{12}\alpha_1'\alpha_2' = 0 \\
a_{11}\beta_1'^2 + \quad . \quad . \quad + 2a_{23}\beta_2'\beta_3' + \quad . \quad . \quad = 0 \\
a_{11}\gamma_1'^2 + \quad . \quad . \quad + 2a_{23}\gamma_2'\gamma_3' + \quad . \quad . \quad = 0,
\end{array}$$

welche man ansetzen muss, um die Gleichung

$$a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{33}x_3^3 + 2a_{23}x_2x_3 + 2a_{31}x_3x_1 + 2a_{12}x_1x_2 = 0$$

eines Kegelschnittes zu ermitteln, welcher durch die Punkte (2) geht und in Bezug auf welchen je zwei der Punkte (1) conjugirt sind.

Die Umkehrung des Satzes bedarf keines Beweises, da sie den reciproken Satz bildet.

Der Satz lässt sich z. B. auf die Bestimmung des geometrischen Ortes der Mittelpunkte aller gleichseitigen Hyperbeln anwenden, welche einem gegebenen Dreiecke einbeschrieben sind. Der Mittelpunkt jeder solchen Hyperbel bildet nämlich mit den Kreispunkten ein Poldreieck derselben, welches daher einem Kegelschnitte einbeschrieben sein muss, dessen Poldreieck das gegebene ist. Dieser Kegelschnitt ist hiedurch vollständig bestimmt. Es ist dies, wie bekannt, der Kreis, in Bezug auf welchen das gegebene Dreieck ein Poldreieck ist.

XXIII. SITZUNG VOM 11. NOVEMBER 1886.

Der Secretär legt eine von den Herren Prof. R. Schöffel und Ed. Donath eingesendete Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Bergakademie in Leoben: „Über die volumetrische Bestimmung des Mangans" vor.

Das w. M. Herr Intendant Hofrath Ritter v. Hauer überreicht eine Abhandlung von Herrn Dr. A. Bittner in Wien unter dem Titel: „Neue Brachyuren des Eocäns von Verona."

Herr J. Liznar, Adjunct der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus, überreicht eine Abhandlung: „Über die 26tägige Periode der täglichen Schwankung der erdmagnetischen Elemente."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Boehmer, G. H., Observations on volcanic eruptions and earthquakes in Ireland within historic times. Translated and condensed from a history by Th. Thoroddsen. Washington, 1886; 8°.

Carruthers, G. T., The cause of electricity with remarks on chemical equivalents. Benares, 1886; 8°.

Matton, L., Quadrature du cercle déterminée. Paris, 1886; 8°.

Paulitschke, Ph., Dr. D. Kammel von Hardegger's Expedition in Ost-Afrika. Beiträge zur Ethnographie und Anthropologie der Somâl, Galla und Hararî. (Mit Illustrationen.) Leipzig, 1886; folio.

Pinnington, G., The distances of the Moon, the Planets and the Sun. Deduced theoretically. Chester. 1886.

Schwoerer, E., Relations réciproques des grands agents de la nature d'après les travaux récents de Hirn et Clausius. Paris, 1886; 8°.

Über trocknende Ölsäuren.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von **K. Hazura.**

(Aus dem chem. Laboratorium der k. k. techn. Hochschule in Wien.)

Herr Karl Peters kündigt in seiner der kais. Akademie am 14. Juli d. J. vorgelegten Arbeit „Über Leinölsäure“ an, dass er auch das Verhalten derselben gegen Kaliumpermanganat studiren will. Herrn Karl Peters scheint entgangen zu sein, dass A. Bauer und ich uns schon vor ihm mit demselben Gegenstande, nämlich mit der Untersuchung der trocknenden Ölsäuren zu beschäftigen begonnen, und auch über die bei der Hanfölsäure gewonnenen Resultate in der Sitzung vom 13. Mai d. J. der kais. Akademie berichtet haben.[1] A. Bauer und ich gingen von der Hanfölsäure, die wir damals mit der Leinölsäure für identisch hielten, deshalb aus, weil wir uns leicht eine grössere Menge der Hanfölsäure verschaffen konnten, und weil weder von Mulder, noch von jenen, die sich nach ihm mit der Chemie der trocknenden Öle beschäftigt haben, dieser Körper zum Gegenstande eines speciellen Studiums gewählt wurde. Gleichzeitig wurden aber auch Versuche mit der Leinölsäure angestellt, deren Fortführung durch den Beginn der Ferien unterbrochen wurde.

Herr Regierungsrath Prof. Dr. A. Bauer, welcher gegenwärtig mit Amtsgeschäften zu sehr überhäuft ist, um sich an diesen Untersuchungen betheiligen zu können, hat mir deren Fortsetzung übertragen und ich erlaube mir, um mir dieses Arbeitsgebiet für die nächste Zeit zu reserviren, mitzutheilen,

---

[1] Untersuchungen über die Hanfölsäure. Monatshefte für Chemie, VII, V, pag. 216.

dass ich durch Oxydation der Leinölsäure in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat, nachdem von A. Bauer und mir bei der Hanfölsäure angewendeten Verfahren eine gut charakterisirte neue Säure erhalten habe, welche ich Linusinsäure nennen will.

Dieselbe bildet seidenglänzende, in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln, welche bei 188° C. schmelzen. Aus den bei der Analyse gefundenen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{18}H_{36}O_7$, deren Richtigkeit ich durch Untersuchung der Salze und Substitutionsproducte zu controliren im Begriffe bin.

Ich habe mich ferner bemüht, durch weitere Versuche nähere Einsicht über die Formel und Constitution der Hanfölsäure zu erlangen. Es ist mir auch gelungen, zwei feste Bromproducte aus derselben zu erhalten. Das eine, die Tetrabromhanfölsäure ist krystallisirt und schmilzt bei 114—115° C., das zweite, die Hexabromhanfölsäure ist amorph und schmilzt bei 177° C.

Die Analyse dieser Bromproducte lässt es wahrscheinlich erscheinen, dass auch die Formel der Hanfölsäure, welche gegenwärtig zu $C_{16}H_{28}O_2$ angenommen wird, in $C_{18}H_{32}O_2$ wird abgeändert werden müssen. Letztere Formel hat auch Karl Peters für die Leinölsäure als die richtige nachgewiesen.

XXIV. SITZUNG VOM 18. NOVEMBER 1886.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. L. Boltzmann in Graz übersendet eine vorläufige Mittheilung: „Über die Wirkung des Magnetismus auf elektrische Entladungen in verdünnten Gasen."

Ferner übersendet Herr Regierungsrath Boltzmann eine Abhandlung des Herrn Prof. Dr. Albert v. Ettingshausen in Graz: „Über die Messung der Hall'schen Wirkung mit dem Differentialgalvanometer."

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung: „Über ein Theorem des Herrn Catalan."

Der Secretär legt folgende zwei Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der Staatsgewerbeschule in Bielitz vor:

1. „Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Glukose in neutraler Lösung", von Herrn A. Smolka.
2. „Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf unterschwefligsaures Natron", von Herrn M. Gläser.

Herr Dr. Alfred Nalepa, Supplent an der k. k. Lehrer-Bildungsanstalt in Linz, übersendet eine vorläufige Mittheilung über die „Anatomie und Systematik der Phytopten".

Herr Dr. J. Holetschek, Adjunct der Wiener Sternwarte, überreicht eine Abhandlung: „Über die Richtungen der grossen Axen der Kometenbahnen."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Morse, E. S., Ancient and modern methods of Arrow-Release. Salem, Mass., U. S. A., 1885; 8°.

Schulz, J. F. H., Zur Sonnen-Physik. (Separatabdr. aus der Gaea, Bd. XXI u. XXII.) Leipzig, 1886; 8°.

Über ein Theorem des Herrn Catalan.

Von **Leopold Gegenbauer.**

Herr E. Catalan hat in den Schriften der Brüsseler Akademie folgenden interessanten Satz mitgetheilt („Note sur la quadrature des courbes paraboliques“, par Eugène Catalan. Mémoires de l'académie royale de sciences, des lettres et des beaux-arts de Belgique. Tome 43):

Sind die Grössen $x_0, x_1, x_2, \ldots, x_{2n}, x_{2n+1}$ die Wurzeln der Gleichung:

$$F(x) = \int_{-1}^{x} P_{2n+1}(x)dx = 0$$

wo $P_m(x)$ die $m$te Kugelfunction ist, so ist für jede ganze Function $f(x)$ von nicht höherem als dem $(4n+1)$ten Grade:

$$\int_{-1}^{+1} f(x)dx = \sum_{\lambda=0}^{\lambda=2n+1} a_\lambda f(x_\lambda)$$

wo:

$$a_\lambda = \int_{-1}^{+1} \frac{F(x)dx}{(x-x_\lambda)F'(x_\lambda)}$$

ist.

Ich werde in den folgenden Zeilen ein allgemeines Theorem ableiten, in welchem der Satz des Herrn Catalan als specieller Fall enthalten ist, und zugleich zeigen, dass die Catalan'sche Formel für ganze Functionen $f(x)$ von möglichst hohem Grade den genauen Werth des Integrals $\int_{-1}^{+1} f(x)\,dx$ liefert, falls von den $2n+2$ Werthen des Argumentes, für welche die Werthe der zu integrirenden Function gegeben sind, zwei mit den Grenzen des Integrales zusammenfallen.

Ist $\varphi(x)$ eine Function von x, welche in dem reellen Intervalle $\alpha\ldots\beta$ reell und endlich ist und das Zeichen nicht wechselt, so ist bekanntlich die Kettenbruchentwicklung des Integrales $\int_\alpha^\beta \frac{\varphi(z)dz}{x-z}$ regulär und es genügen die Näherungsnenner $\psi_n(x)$ dieser Entwicklung den Relationen:

$$\int_\alpha^\beta \varphi(x)\psi_n(x)\psi_m(x)dx = \delta_{m,n} B_n \ (\delta_{m,n}=0,\ m\lesseqgtr n;\ \delta_{m,m}=1,\ B_n\lesseqgtr 0)$$

Ist ferner $f(x)$ eine Function von x von der Beschaffenheit, dass das Integral $\int_\alpha^\beta \varphi(x)f(x)dx$ einen Sinn hat, und setzt man:

$$F_{n+1}(x; x_1, x_{n+1}) = (x-x_1)(x-x_2)(x-x_3)\ldots(x-x_n)(x-x_{n+1})$$

so ist, falls die Grössen $f(x_1), f(x_2), f(x_3), \ldots, f(x_n), f(x_{n+1})$ endlich sind:

$$\int_\alpha^\beta \varphi(x)f(x)dx = \sum_{\lambda=1}^{\lambda=n+1} a_\lambda f(x_\lambda) + \Delta$$

wo:

$$a_\lambda = \int_\alpha \frac{\varphi(x)F_{n+1}(x; x_1, x_{n+1})dx}{(x-x_\lambda)F'_{n+1}(x; x_1, x_{n+1})}$$

$$\Delta = \int_\alpha^\beta \varphi(x)\, G(x)\, F_{n+1}(x; x_1, x_{n+1})\, dx$$

ist, da die Differenz:

$$f(x) - \sum_{\lambda=1}^{\lambda=n+1} \frac{f(x_\lambda)\, F_{n+1}(x; x_1, x_{n+1})}{(x-x_\lambda)F'_{n+1}(x; x_1, x_{n+1})}$$

durch $F_{n+1}(x; x_1, x_{n+1})$ theilbar ist.

Soll nun der Rest Δ für alle ganzen Functionen $f(x)$, deren Grad eine möglichst grosse Zahl nicht übersteigt, verschwinden, so muss für alle ganzen Functionen $G(x)$, deren Grad kleiner ist, als eine möglichst grosse Zahl, das Integral

$$\int_\alpha^\beta \varphi(x)\, G(x)\, F_{n+1}(x; x_1, x_{n+1})$$

verschwinden und daher muss auch für möglichst viele aufeinanderfolgende Werthe von k, von $k=0$ an:

$$\int_\alpha^\beta \varphi(x) F_{n+1}(x;\, x_1, x_{n+1})\, \psi_k(x) dx = 0$$

sein.

Sind die zwei Grössen x_1 und x_{n+1} gegeben, so wird man im Allgemeinen $F_{n+1}(x; x_1, x_{n+1})$ nur so bestimmen können, dass das eben angeführte Integral für $k=0, 1, 2, \ldots, n-2$ gleich Null wird. Es lässt sich demnach, wenn zwei von den $n+1$ Argumenten gegeben sind, für welche die Werthe der Function $f(x)$ bekannt sind, bei zweckmässiger Wahl der übrigen $n-1$ das Integral $\int_\alpha^\beta \varphi(x) f(x) dx$ für alle ganzen Functionen, deren Grad die Zahl $2n$ nicht erreicht, im Allgemeinen durch die Summe $\sum_{\lambda=1}^{\lambda=n+1} a_\lambda f(x_\lambda)$ genau ausdrücken, und es gehen, falls $f(x)$ eine nach ganzen positiven Potenzen von x fortschreitende Reihe ist, in den Fehler Δ nur die Coëfficienten von $x^{2n}, x^{2n+1}, \ldots$ ein.

Entwickelt man nun die ganze Function $F_{n+1}(x; x_1, x_{n+1})$ nach den Näherungsnennern $\psi_\mu(x)$, so erhält man die Gleichung

$$F_{n+1}(x; x_1, x_{n+1}) = \sum_{\mu=0}^{\mu=n+1} A_\mu \psi_\mu(x)$$

wo die Grössen A_μ von x unabhängig sind, und setzt sodann diese Entwicklung in die oben aufgestellten Gleichungen ein, so erhält man die Relationen:

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=n+1} A_{\lambda-1} B_{\lambda-1} \delta_{\lambda-1,k} = 0 \quad (k=0, 1, 2, \ldots, n-2)$$

aus denen sofort folgt.

$$A_{\lambda-1} = 0 \qquad (\lambda = 1, 2, 3, \ldots, n-1).$$

Berücksichtigt man noch, dass

$$F_{n+1}(x_1; x_1, x_{n+1}) = F_{n+1}(x_{n+1}; x_1, x_{n+1}) = 0$$

ist, so erhält man für die Function $F_{n+1}(x; x_1, x_{n+1})$ den Ausdruck:

$$F_{n+1}(x; x_1, x_{n+1}) = a_{n+1} \begin{vmatrix} \psi_{n-1}(x), & \psi_n(x), & \psi_{n+1}(x) \\ \psi_{n-1}(x_1), & \psi_n(x_1), & \psi_{n+1}(x_1) \\ \psi_{n-1}(x_{n+1}), & \psi_n(x_{n+1}), & \psi_{n+1}(x_{n+1}) \end{vmatrix}$$

Soll also die Summe $\sum_{\lambda=1}^{\lambda=n+1} a_\lambda f(x_\lambda)$ den Werth des Integrales $\int_\alpha^\beta \varphi(x) f(x) dx$ für alle ganzen Functionen $f(x)$ von nicht höherem als dem $(2n-1)^{\text{ten}}$ Grade genau ausdrücken, so müssen die Grössen x_λ die Wurzeln der Gleichung:

$$\begin{vmatrix} \psi_{n-1}(x), & \psi_n(x), & \psi_{n+1}(x) \\ \psi_{n-1}(x_1), & \psi_n(x_1), & \psi_{n+1}(x_1) \\ \psi_{n-1}(x_{n+1}), & \psi_n(x_{n+1}), & \psi_{n+1}(x_{n+1}) \end{vmatrix} = 0$$

sein.

Aus den mitgetheilten Entwicklungen ersieht man auch, dass für specielle Werthe der gegebenen Grösse x_1 und x_{n+1} diese Summe den Werth des Integrales für ganze Functionen $f(x)$, deren Grad nicht grösser als $2n$ bez. $2n+1$ ist, genau darstellen kann. Der erste Fall tritt ein, wenn:

$$\begin{vmatrix} \psi_n(x_1), & \psi_{n+1}(x_1) \\ \psi_n(x_{n+1}), & \psi_{n+1}(x_{n+1}) \end{vmatrix} = 0$$

ist, der zweite, wenn:

$$\psi_{n+1}(x_1) = \psi_{n+1}(x_{n+1}) = 0$$

ist.

Es soll nun die Function $\varphi(x)$ so beschaffen sein, dass:

$$\int_\alpha^x \varphi(x) \psi_n(x) dx = \varphi(x) G_{n+1}(x) \quad (n>0)$$

ist, wo $G_{n+1}(x)$ eine ganze Function von x vom Grade $n+1$ ist, welche für $x = \alpha$ und $x = \beta$ verschwindet.

Entwickelt man diese ganze Function nach den Näherungsnennern $\psi_\mu(x)$, so erhält man die Gleichung:

$$G_{n+1}(x) = \sum_{\mu=0}^{\mu=n+1} C_{n+1,\mu}\psi_\mu(x)$$

wo:

$$C_{n+1,\mu} = \frac{1}{B_\mu}\int_\alpha^\beta \varphi(x)\, G_{n+1}(x)\, \psi_\mu(x)\, dx$$

ist.

Nun ist aber:

$$\int \varphi(x) G_{n+1}(x) \psi_\mu(x) dx = \varphi(x) G_{n+1}(x) \int^x \psi_\mu(y) dy -$$

$$- \int [\varphi(x) G_{n+1}(x)]' dx \int^x \psi_\mu(y) dy$$

$$= \varphi(x) G_{n+1}(x) \int^x \psi_\mu(y) dy -$$

$$- \int \varphi(x) \psi_n(x) dx \int^x \psi_\mu(y) dy$$

und daher

$$C_{n+1,\mu} = 0$$

wenn $\mu < n-1$ ist. Es ist demnach:

$$G_{n+1}(x) = b_{n+1} \begin{vmatrix} \psi_{n-1}(x), & \psi_n(x), & \psi_{n+1}(x) \\ \psi_{n-1}(\alpha), & \psi_n(\alpha), & \psi_{n+1}(\alpha) \\ \psi_{n-1}(\beta), & \psi_n(\beta), & \psi_{n+1}(\beta) \end{vmatrix}$$

oder:

$$G_{n+1}(x) = c_{n+1} F_{n+1}(x;\, \alpha,\, \beta).$$

Man hat daher das Theorem:

Ist die Function $\varphi(x)$ in dem reellen Intervalle $\alpha \ldots \beta$ reell endlich, stets gleich bezeichnet und überdies so beschaffen, dass für jeden von Null verschiedenen Werth von k

$$\int_\alpha^\beta \varphi(x) \psi_k(x) dx = \varphi(x) G_{k+1}(x)$$

ist, wo $\psi_k(x)$ der k^{te} Näherungsnenner der regulären Kettenbruchentwicklung des Integrales $\int_\alpha^\beta \frac{\varphi(z)dz}{x-z}$ und $G_{k+1}(x)$ eine ganze Function von x vom Grade $k+1$ mit den Wurzeln α und β

ist, so wird das Integral $\int_{\alpha}^{\beta}\varphi(x)f(x)dx$ für alle ganzen Functionen $f(x)$, deren Grad die Zahl $2n-1$ nicht übertrifft, durch die Summe $\sum_{\lambda=1}^{\lambda=n+1} a_\lambda f(x_\lambda)$ genau ausgedrückt, wenn die Grössen x_λ die Wurzeln der Gleichung:

$$G_{n+1}(x) = \frac{1}{\varphi(x)}\int_{\alpha}^{x}\varphi(x)\psi_n(x)dx = 0$$

und die Coëfficienten a_λ durch die Formel:

$$a_\lambda = \int_{\alpha}^{\beta}\frac{\varphi(x)\, G_{n+1}(x)dx}{(x-x_\lambda)G'_{n+1}(x_\lambda)}$$

bestimmt sind, ist die Function $f(x)$ aber in eine nach ganzen positiven Potenzen von x fortschreitende Reihe entwickelbar, so unterscheidet sich das Integral von dieser Summe um eine Grösse, welche nur von den Coëfficienten von x^{2n}, $x^{2n+1}\ldots$ abhängt.

Für:

$$\varphi(x) = 1,\ \alpha = -1,\ \beta = +1,\ n = 2m+1$$

erhält man den speciellen Satz des Herrn Catalan.

Setzt man:

$$\varphi(x) = (x-\alpha)^\gamma(x-\beta)^\delta$$

so erhält man das specielle Theorem:

Ist $\psi_n(x)$ der n^{te} Näherungsnenner der regulären Kettenbruchentwicklung des Integrales

$$\int_{\alpha}^{\beta}\frac{(y-\alpha)^\gamma(y-\beta)^\delta}{x-y}\,dy,$$

so wird der Werth des Integrales $\int_{\alpha}^{\beta}(x-\alpha)^\gamma(x-\beta)^\delta f(x)dx$ durch die Summe $\sum_{\lambda=1}^{\lambda=n+1} a_\lambda f(x_\lambda)$ für alle ganzen Functionen $f(x)$ von nicht höherem als den $(2n-1)^{\text{ten}}$ Grade genau ausgedrückt, wenn die Grössen x_λ die Wurzeln der Gleichung:

$$(x-\alpha)(x-\beta)\psi_n'(x) = 0$$

und die Coëfficienten a_λ durch die Formel:

$$a_\lambda = \int_\alpha^\beta \frac{(x-\alpha)^{\gamma+1}(x-\beta)^{\delta+1}\psi_n'(x)\,dx}{(x-x_\lambda)[(x_\lambda-\alpha)(x_\lambda-\beta)\psi_n'(x_\lambda)]'}$$

bestimmt sind.

Setzt man in diesem Theorem:

$$\alpha = -1,\ \beta = +1,\ \gamma = \delta = \frac{2\nu-1}{2},$$

so erhält man den speciellen Satz:

Der Werth des Integrales $\int_{-1}^{+1}(1-x^2)^{\frac{2\nu-1}{2}}f(x)dx$ wird durch die Summe $\sum_{\lambda=1}^{\lambda=n+1} a_\lambda f(x_\lambda)$ für alle ganzen Functionen $f(x)$ von nicht höherem als dem $(2n-1)^{\text{ten}}$ Grade genau ausgedrückt, wenn die Grössen x_λ die Wurzeln der Gleichung

$$(1-x^2)\,C_{n-1}^{\nu+1}(x) = 0$$

und die Coëfficienten a_λ durch die Formel

$$a_\lambda = \int_{-1}^{+1} \frac{(x^2-1)^{\frac{2\nu+1}{2}} C_{n-1}^{\nu+1}(x)dx}{(x-x_\lambda)\,[(x_\lambda^2-1)C_{n-1}^{\nu+1}(x_\lambda)]'}$$

bestimmt sind.

Über die Messung der Hall'schen Wirkung mit dem Differentialgalvanometer.

Von **Albert v. Ettingshausen** in Graz.

(Mit 10 Holzschnitten.)

Das zumeist gebräuchliche Verfahren, die Hall'sche Wirkung in einer Metallplatte zu beobachten, besteht bekanntlich darin, dass man — wie dies auch Hall that — der zu untersuchenden Platte die Gestalt eines Rechteckes gibt, an dessen kürzeren Seiten die Elektroden des Primärstromes befestigt sind, während die Elektroden des durch den Magnet derivirten Stromes an kleine Vorsprünge angelegt werden, welche sich etwa in der Mitte der längeren Seiten des Rechteckes befinden. Die Platte erhält dabei die Form eines Kreuzes. Die zum Galvanometer führenden Ableitungsstellen liegen nahe auf einer Äquipotentiallinie, so dass vor Erregung des magnetischen Feldes kein oder nur ein sehr schwacher galvanischer Strom diese Leitung durchfliesst.

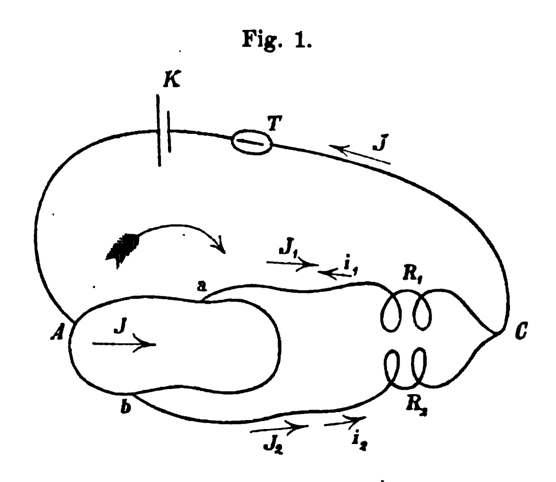
Prof. August Righi[1] hat in sinnreicher Weise durch Anwendung des Differentialgalvanometers die Beobachtungsart modificirt, wobei er den Vortheil erlangte, dass er beliebig unregelmässig gestaltete Platten anwenden konnte und zugleich nur drei Elektroden an der Platte benöthigte. Er lässt den Hauptstrom (Fig. 1) bei einer Elektrode A in die Platte ein-, bei zwei anderen Elektroden a und b austreten und leitet die beiden aus der Platte kommenden (im Allgemeinen ungleich starken) Ströme J_1 und J_2 durch die beiden Rollen R_1 und R_2 eines Differentialgalvanometers in entgegengesetztem Sinne; die Zweig-

---

[1] Mem. d. Acc. di Bologna (4) V; Exner's Repertorium der Physik. XX. S. 825. 1884.

ströme vereinigen sich dann in *C* und fliessen zur Batterie zurück; in diesem Theile der Leitung befindet sich überdies eine Boussole *T* zur Messung des Stromes. Durch Einschalten von Widerstand

Fig. 1.



in jenen Zweig, dessen Strom in der Wirkung auf die Nadel überwiegt, durch Anwendung von Hilfsdrahtrollen, die von dem ungetheilten Strom durchflossen sind und der Galvanometernadel passend genähert werden, auch durch Abschaben des Plättchens (indem man jenen Theil schmäler macht, in welchem der Strom stärker ist) kann man erreichen, dass sich die Wirkungen der Zweigströme auf die Nadel compensiren, diese also beim Stromschluss in — oder wenigstens nahe — der Ruhelage bleibt. Sobald man dann die vom Strome durchflossene Platte der Einwirkung magnetischer Kräfte aussetzt, erhält man durch den auftretenden „Hall-Strom", welcher sich hauptsächlich im Kreise *a C b* ausgleicht und daher die beiden Rollen des Differentialgalvanometers in demselben Sinne durchfliesst, eine dauernde Ablenkung der Nadel. Um grössere Wirkungen zu erhalten, beobachtet man den Stellungsunterschied der Galvanometernadel bei Umkehrung der Richtung des den Elektromagnet erregenden Stromes.

Righi experimentirte zunächst mit sehr dünnen Goldblättchen, denen er die Gestalt eines Fähnchens (d. h. eines Rechteckes mit einem Einschnitte) gab, dann auch mit Wismuthplatten;

es bewährte sich dabei vollkommen die Brauchbarkeit der Methode. Bezüglich der Grösse der nach diesem Verfahren beobachteten Wirkung wird bemerkt:[1] „Wenn die Stärke des Stromes, welcher durch das Goldblättchen geht, die gleiche ist, so scheint der Abstand zwischen den beiden Ruhelagen der Scala, welche den entgegengesetzten Stromrichtungen im Elektromagnet entsprechen, nahe gleich demjenigen zu sein, welchen man mit einem Goldblättchen von gleicher Dicke erhält, das man nach der Art von Hall verwendet“, und weiter: „In der That sind die Unterschiede in den Wirkungen, welche man mit Goldblättchen eines und desselben Büchleins erhält, von denen einige nach der Art von Hall, andere nach der neuen Art angewendet werden, ... nicht grösser, als die Unterschiede der Wirkungen, welche man erhält, wenn man der Reihe nach verschiedene Blättchen nimmt und ihnen dieselbe Form und Dimension gibt.“

Nach dem Beobachtungsverfahren von Righi kann man jedoch bei einer gleichartigen Platte nur die Hälfte der elektromotorischen Kraft der Hall'schen Wirkung erhalten, welche unter sonst gleichen Verhältnissen (gleiche Stärke des Hauptstromes J und des Magnetfeldes M) in derselben Platte nach der Methode von Hall auftritt. Es lässt sich dies — wenigstens für punktförmige Elektroden — aus einem von Boltzmann theoretisch abgeleiteten Satze, den ich durch Versuche mit einer Wismuthplatte bestätigt gefunden habe,[2] folgern. Man erhält nach diesem Satze bei jeder beliebig gestalteten Platte stets die volle elektromotorische Kraft des Hall-Effectes, wenn man punktförmige Elektroden sowohl für Hauptstrom als für derivirten Strom verwendet und wenn die Primär- und die Hall-Elektroden am Plattenrande alterniren; findet dagegen kein Alterniren der am Rande liegenden Elektroden statt, so erhält man die Wirkung Null. Fällt eine der Primär-Elektroden mit einer der Hall-Elektroden zusammen (wie z. B. bei der Versuchsanordnung Fig. 6), so gibt die von Boltzmann aufgestellte Formel die Hälfte der Wirkung (indem man die eine Elektrode der anderen in einer auf dem Rande senkrechten Richtung allmälig

---

[1] Repertorium, S. 839.

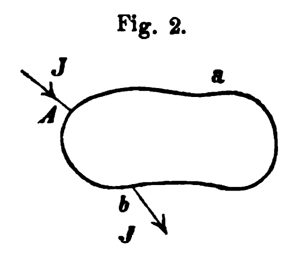
[2] Sitzb. d. kais. Akad. d. Wiss. Bd. XCIV, S. 606.

genähert denkt); fällt je eine Primär-Elektrode mit je einer Hall-Elektrode zusammen, so verschwindet natürlich auch die Hall-Wirkung.

Setzen wir somit punktförmige Elektroden am Plattenrande voraus, so lässt sich auf Grund des erwähnten Satzes folgende Überlegung machen.

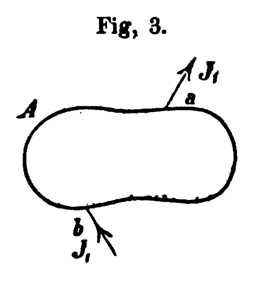
Bei Righi's Anordnung haben die beiden Hall-Elektroden *a* und *b* (Fig. 1) gewissermassen die Rolle der zweiten Primär-Elektrode übernommen; dieser Fall kann nun als Superposition zweier Anordnungen dargestellt werden, auf welche sich dann der Boltzmann'sche Satz anwenden lässt. Denken wir uns zuerst (Fig. 2) den Strom J bei der Elektrode A ein-, bei b austretend; zwischen a und b sei die elektromotorische Kraft der Hall'schen Wirkung etwa durch ein Elektrometer oder ein Potentialgalvanometer gemessen: diese Wirkung wird halb so gross sein, als jene, welche man erhielte, wenn der Strom J bei einer zwischen a und b — auf der von A abgewendeten Seite — liegenden Elektrode aus der Platte austräte, da hier eine Primär- und eine Hall-Elektrode (b) zusammenfallen.

Fig. 2.



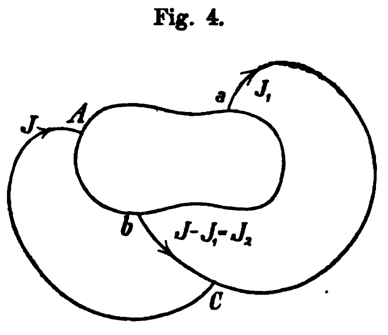
Es trete ferner in die Platte (Fig. 3) bei b der Strom J_1 ein und bei a aus; die zwischen diesen Elektroden auftretende Kraft der Hall'schen Wirkung ist Null, da beide Primär-Elektroden mit den Hall-Elektroden zusammenfallen. Die Superposition dieser beiden Fälle gibt nun (Fig. 4) einen bei A in die Platte eintretenden Strom J, während bei a der Strom J_1, bei b aber der Strom $J - J_1 = J_2$ austritt; die elektromotorische Kraft der Hall-Wirkung wird daher dieselbe bleiben, wie bei Fig. 2, nämlich die Hälfte derjenigen, welche man mit vier alternirenden Elektroden erhielte. Schalten wir zwischen a und C die eine Rolle R_1, zwischen b und C die andere Rolle R_2 des Differentialgalvanometers ein, derart, dass die Ströme J_1 und J_2 in den Rollen entgegengesetzte

Fig. 3.



Drehungsmomente auf die Magnetnadel ausüben, so haben wir offenbar die Anordnung Righi's. Die elektromotorische Kraft der Hall-Wirkung veranlasst nun einen Strom, der in den beiden Kreisen $bCab$ und $bCAb$ fliesst; letzterer Stromestheil vermehrt die Intensität des Primärstromes J und es wird auf ihn in der Platte abermals Hall'sche Wirkung ausgeübt; für diesen Strom fällt wieder eine Primär- mit einer Hall-Elektrode (b) zusammen. Die Vergrösserung der Intensität des Hauptstromes J durch den Theil des Hall-Stromes kann unbedingt vernachlässigt werden, wir können uns auch unter J sogleich die Intensität des resultirenden Stromes in der Leitung CA vorstellen.

Fig. 4.



Die elektromotorische Kraft der Hall'schen Wirkung bei Righi's Anordnung ist

$$\varepsilon = i_1 w_1 + i_2 w_2,$$

wenn wir die Widerstände der Leitungen $aC = w_1$, $bC = w_2$ nennen und die Widerstände in der Platte gegen w_1 und w_2 vernachlässigen; i_1 und i_2 bedeuten die Intensitäten des Hall-Stromes in den beiden Zweigen aC und bC. Es ist nach dem Gesagten

$$\varepsilon = \frac{e}{2},$$

wenn e die elektromotorische Kraft der Hall-Wirkung für den Fall der Anwendung von alternirenden Primär- und Hall-Elektroden ist, die unter gleichen Verhältnissen (J und M) auftritt.

Die am Differentialgalvanometer zu beobachtenden Stellungsunterschiede der Nadel bei Umkehrung der Richtung des magnetischen Feldes werden auch halb so gross sein, als die mit denselben Galvanometerrollen auftretenden Stellungsunterschiede beim Beobachtungsverfahren von Hall, falls die ablenkenden Wirkungen der beiden Rollen auf die Nadel vor Erregung des magnetischen Feldes sich aufheben und der Widerstand der

Platte sehr gering ist. Bezeichnen wir nämlich die Reductionsfactoren der beiden Multiplicatoren des Differentialgalvanometers mit R_1 und R_2, so kann der Stellungsunterschied (D) der Nadel bei Righi's Methode gesetzt werden

$$D = \frac{i_1}{R_1} + \frac{i_2}{R_2},$$

während bei dem Verfahren von Hall der Stellungsunterschied (Δ) ist

$$\Delta = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \frac{e}{w_1 + w_2} = 2\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \frac{i_1 w_1 + i_2 w_2}{w_1 + w_2}.$$

Compensiren sich nun die Wirkungen der Zweigströme J_1 und J_2 in den beiden Multiplicatoren, so gilt

$$\frac{J_1}{R_1} = \frac{J_2}{R_2}$$

und da unter der obigen Annahme $J_1 w_1 = J_2 w_2$ ist, so folgt

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{w_2}{w_1}$$

und es ergibt sich das Verhältniss

$$\frac{\Delta}{D} = 2.$$

Also gibt dann Hall's Verfahren genau die doppelte galvanometrische Wirkung, als jenes von Righi.

Sind die Widerstände in der Platte nicht verschwindend, liegen aber die Elektroden a und b derart, dass der Plattenwiderstand zwischen A und a gleich jenem zwischen A und b ist, und nehmen wir noch die beiden Reductionsfactoren einander gleich an $R_1 = R_2$, folglich auch $w_1 = w_2$, so wird die Differenz der Potentialwerthe in A und C durch die Einwirkung des Magnetfeldes nicht geändert werden; es fliesst dann kein Theil des Hall-Stromes durch die Leitung CA, oder es ist $i_1 = i_2$ und es folgt stets $\Delta = 2D$.

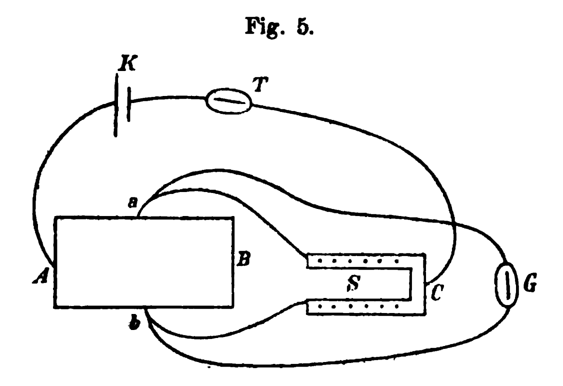
Inwieweit die obigen Voraussetzungen bei Righi's Experimenten erfüllt waren, ist aus dessen Mittheilung nicht zu entnehmen; bei meinen im Folgenden beschriebenen Versuchen mit dem Differentialgalvanometer war die Bedingung $R_1 = R_2$

sehr genau erfüllt; da ich Platten anwendete, welche bezüglich einer durch die Elektrode A gehenden Geraden symmetrisch gestaltet waren und die Elektroden a und b ebenfalls symmetrisch zu dieser Geraden lagen, so war auch die Bedingung $w_1 = w_2$ nahe eingehalten. Ich nahm zu den Versuchen Platten aus Wismuth, Tellur, Nickel und Gold; Wismuth und Tellur schienen sich besonders zu empfehlen wegen der starken derivirten Ströme, welche diese Substanzen liefern. Da sich zeigt, dass man bei Platten des gleichen Materials, selbst wenn dieses aus derselben Quelle stammt, mitunter erheblich differirende Werthe für das Drehungsvermögen R erhält, so sind vergleichende Messungen nur mit ein und demselben Platteniudividuum anzustellen.

Zunächst sollen nun zwei Versuche beschrieben werden, bei denen nur drei Elektroden an der Platte in Verwendung kamen und ein gewöhnliches Spiegelgalvanometer zur Beobachtung der transversalen Wirkung gebraucht wurde.

Die erste Versuchsanordnung ist durch Fig. 5 dargestellt. Eine Wismuthplatte Nr. 1 von rechteckiger Gestalt, Länge $\lambda = 3 \cdot 1$,

Fig. 5.



Breite $\beta = 1 \cdot 0$, Dicke $\delta = 0 \cdot 067$ Ctm., war mit vier punktförmigen,[1] auf den Mitten der Seiten liegenden Elektroden A, B, a, b (angelöthete Kupferdrähte) versehen. Bei der gewöhnlichen Methode (nach Hall) dienen A und B als Elektroden des Hauptstromes,

[1] Die Ausdehnung, in welcher diese als „punktförmig" bezeichneten Elektroden den Plattenrand berührten, betrug etwa $1^1/_2$ Mm.

a und *b* für den derivirten Strom; man kann aber auch die Paare miteinander vertauschen, ohne dass sich die Intensität des derivirten Stromes (unter sonst gleichen Verhältnissen) ändert. In der (Fig. 5) skizzirten Anordnung stehen die Elektroden *a* und *b* mit dem Galvanometer *G* in Verbindung, ausserdem aber führen Drähte zu einem Rheostaten *S*, an welchen bei *C* (siehe Figur) ein mit der Säule *K* verbundener Draht angelegt ist; in dieser Leitung *CK* befindet sich eine Tangentenboussole *T* (ebenfalls mit Spiegelablesung).[1] Jeder der zwischen *aC* und *bC* befindlichen Theile des Rheostaten enthält nahe 10 S. E. Der Hauptstrom verzweigt sich also in der Platte, die Zweigströme durchfliessen die beiden Theile des Rheostaten und kehren vereint zur Kette *K* zurück. Die durch den transversalen Effect auftretende elektromotorische Kraft veranlasst Ströme, welche sich auf den Wegen *aSb* und *aGb* ausgleichen; da nun der Widerstand dieser beiden Leitungen gegen den in der Platte zwischen *a* und *b* vorhandenen sehr gross ist (der Widerstand *aGb* war 2·10 S. E., jener der Platte zwischen *a* und *b* etwa 0·01 S. E.), so ist die Intensität des in jeder Leitung vorhandenen Stromes vom Widerstande des anderen Zweiges nahe unabhängig. Jeder Versuch wird bei beiden Richtungen des Hauptstromes angestellt, die dabeï erhaltenen Resultate (jedes das Ergebniss aus 5—7 beobachteten Einstellungen) sind stets neben einander geschrieben. Bei einer Intensität des Hauptstromes (gemessen an *T* durch die Nadelablenkung) $\alpha = 77.8$ Scth. war der Stellungsunterschied an der Scala des Galvanometers *G* beim Commutiren des magnetischen Feldes $D = 55 \cdot 7$, $56 \cdot 9$ Scth.; als die andere Hälfte der Platte verwendet, also an Stelle der Elektrode *A* die Elektrode *B* genommen wurde, war bei gleichem α der Werth $D = 62 \cdot 1$, $61 \cdot 2$, also im Mittel $D = 59 \cdot 0$ Scth.

Wurde darauf nach der gewöhnlichen Methode von Hall beobachtet, so war bei $\alpha = 78 \cdot 5$ der Stellungsunterschied am Galvanometer $\Delta = 118 \cdot 8$, $119 \cdot 1$ Scth., was reducirt auf die Stromstärke $\alpha = 77 \cdot 8$ gibt $\Delta = 117 \cdot 9$ Scth. Die Intensität des magnetischen Feldes war bei den Messungen $M = 7830$ (cgs),

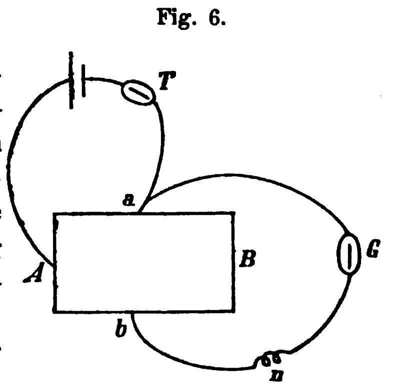
---

[1] Die Distanz der Ablesescala vom Spiegel ist beim Instrument *T* dieselbe wie bei *G* (nahe 2 Meter).

der Widerstand der Galvanometerleitung, in welcher der derivirte Strom fliesst, ebenfalls bei beiden Methoden derselbe; es ist aber $D = \frac{\Delta}{2}$: man erhält also, wenn man den Strom bei einer Elektrode in die Platte ein-, bei zwei anderen austreten lässt, die halbe Stärke des derivirten Stromes, als wenn man nach dem gewöhnlichen Verfahren zwei Elektroden für den Hauptstrom und zwei für den derivirten Strom benützt. Nach den oben angestellten Betrachtungen muss dies auch in dem Falle gelten, wo bei *a* und *b* ungleiche Stromestheile aus der Platte austreten, was sich durch den Versuch leicht bestätigen liess. Da das Verhältniss der Reductionsfactoren der beiden zur Beobachtung von α und Δ dienenden Instrumente 2910 war, so ergibt sich der Werth für das Drehungsvermögen $R = 4\cdot41$ (cg)[1] entsprechend der Feldintensität $M = 7830$.

Eine andere Anordnung ist in Fig. 6 dargestellt, wo ebenfalls nur drei Elektroden verwendet werden, da Elektrode *a* zugleich für den Haupt- und den derivirten Strom dient. Die mit der Galvanometerleitung verbundenen Stellen *a* und *b* der Platte haben hier verschiedene Potentialwerthe, daher muss durch Anlegen eines Hilfselementes an zwei durch einen kleinen Widerstand *n* von einander getrennte Punkte der Galvanometerleitung diese vor Erregung des Magnetfeldes stromlos gemacht werden. Die Versuche wurden nun in der Weise ausgeführt, dass der Reihe nach die Elektroden *Aa*, *Ab*, *Ba* und *Bb* für die Leitung des Hauptstromes dienten, während das Galvanometer unverändert an *a* und *b* anlag, jeder Versuch natürlich wieder bei beiden Richtungen des Hauptstromes. Die Ergebnisse waren:

Fig. 6.



---

[1] Das Drehungsvermögen für Wismuth ist nach Hall's Bezeichnung negativ, d. h. es werden die Äquipotentiallinien entgegengesetzt der Richtung der das Magnetfeld ersetzenden Ströme gedreht.

Primär-Elektroden	D	α
Aa	68·4, 70·0	99·2
Ab	69·2, 70·0	99·4
Ba	73·9, 78·7	99·1
Bb	73·2, 79·2	99·1

also im Mittel $D = 72·8$ $\alpha = 99·2$.

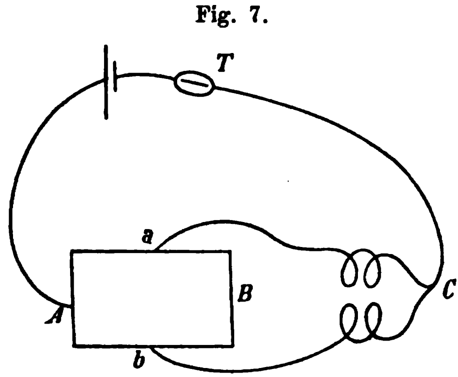
Verwendete man dagegen A und B als Elektroden des Hauptstromes, machte also die Beobachtung nach Hall's Methode, so war für

$\alpha = 99·3$ $\Delta = 142·6,\ 148·2$ Mittel 145·4.

Wieder blieb der Widerstand der Galvanometerleitung bei allen Versuchen unverändert der gleiche (2·19 S. E.), die Intensität des magnetischen Feldes betrug $M = 7880$; da die Stärke des Hauptstromes fast genau die gleiche ist, so sind die Werthe D und Δ direct vergleichbar; es ist wieder sehr nahe $\Delta = 2D$. Für das Drehungsvermögen R findet man 4·40.

Bei einem dritten Versuch wurde genau die Anordnung Righi's mit dem Differentialgalvanometer getroffen (Fig. 7) und die Compensation durch einen geringen in den Zweig der einen Rolle eingeschalteten Widerstand bewerkstelligt. Jede der Rollen des Differentialgalvanometers bestand aus zwei neben einander aufgewickelten Drähten und jeder der beiden Zweigströme durchfloss eine Lage der einen und eine Lage der anderen Rolle; [1] es sind also die Reductionsfactoren der im entgegengesetzten Sinne auf die Nadel wirkenden Multiplicatoren einander gleich.

Fig. 7.



Da die Widerstände der Zweige von A über a nach C und von A über b nach C einander fast völlig gleich waren, so genügte

[1] Righi, l. c.

die Einschaltung eines kurzen Stückes dicken Messingdrahtes (1 Met. = 0·012 S. E.) in den einen Zweig, um die genaue Einstellung der Galvanometernadel auf ihre Ruhelage zu erzielen. Die Versuche wurden mit jeder Plattenhälfte gemacht, indem man den von der Kette kommenden Draht einmal an A, das andere Mal an Elektrode B anlegte. Im Folgenden möge das Verfahren bei Anwendung von vier Elektroden (nach Hall) als „Methode I)“, das Verfahren von Righi als „Methode II)“ bezeichnet werden; die beobachteten Stellungsunterschiede der Galvanometernadel, entsprechend der Commutirung des magnetischen Feldes, sollen — wie oben — respective Δ und D heissen. Die Buchstaben A und B bedeuten, dass dabei die betreffende Elektrode als Zu-, respective Ableitung des Hauptstromes diente.

Es war II)

A; $D = 69\cdot7,\ 70\cdot7 \qquad \alpha = 99\cdot9$

B; $\qquad 75\cdot4,\ 79\cdot2 \qquad 99\cdot5$

Mittel $D = 73.7 \quad \alpha = 99\cdot7$

Um sofort nach Methode I) zu beobachten, war nur erforderlich, den von der Kette nach C führenden Draht von dieser Stelle zu entfernen und an die zweite Primär-Elektrode anzulegen. Die Beobachtung gab

I) $\Delta = 147\cdot2,\ 147\cdot5 \qquad \alpha = 98\cdot8.$

Eine Wiederholung nach Methode II) lieferte im Mittel

$$D = 75\cdot1 \qquad \alpha = 99\cdot5.$$

Vereinigt man die nach II) erhaltenen Resultate, so ist

$$D = 74\cdot4 \qquad \alpha = 99\cdot6;$$

reducirt man den nach I) gefundenen Werth Δ auf gleiche Stärke des Hauptstromes ($\alpha = 99\cdot6$), so ist $\Delta = 148\cdot5$ und dieses entspricht wieder sehr nahe dem Werthe $2D$. Die bei den Versuchen herrschende Feldstärke war $M = 7920$, der Widerstand der derivirten Leitung $aCb = 2\cdot12$ S. E.; es folgt $R = 4\cdot36$ (Galvanometerverhältniss = 2900).

Es zeigen diese Versuche, dass die Summe der nach Methode II) erhaltenen transversalen Ströme für die beiden Plattenhälften fast genau jenen Strom gibt, den man unter gleichen Verhältnissen nach Methode I) mit punktförmigen Elektroden erhält; die

den Plattenhälften entsprechenden Werthe $D_A = 71 \cdot 0$ und $D_B = 77 \cdot 8$ differiren um fast 10%, was wohl der unhomogenen Beschaffenheit der Platte zuzuschreiben ist.

Mit einer anderen rechteckigen Wismuthplatte Nr. 2 (aus demselben Wismuth hergestellt), $\lambda = 4 \cdot 0$, $\beta = 1 \cdot 2$, $\delta = 0 \cdot 074$ Ctm., wurde zunächst untersucht, ob die Ausdehnung einer Primär-Elektrode auf die Grösse der transversalen Wirkung einen bemerklichen Einfluss übe. Es war der eine als Primär-Elektrode dienende Draht an eine kurze Seite der Platte angelöthet, so dass er diese in der ganzen Breite berührte; die zweite Primär-Elektrode und die beiden in der Mitte der Langseiten befindlichen Hall-Elektroden waren punktförmig. Man bestimmte bei zwei verschiedenen Feldintensitäten die Grösse R nach der gewöhnlichen Methode; darauf wurde auch statt der ausgedehnten Primär-Elektrode eine punktförmige angelöthet. Es ergaben die Beobachtungen keinen deutlichen Unterschied der erhaltenen Resultate, nämlich:

	Eine Primär-Elektrode ausgedehnt	Beide Primär-Elektroden punktförmig
$M = 5950$	$R = 5 \cdot 71$	$R = 5 \cdot 74$
8470	$4 \cdot 48$	$4 \cdot 45$

Die kleinen Abweichungen, welche sich zeigen, aber in verschiedenem Sinne auftreten, dürften durch zufällige Störungen, kleine Änderungen der Temperatur und Beobachtungsfehler, vielleicht auch durch geringe Änderungen in der Stärke der magnetischen Felder (die hier nur einmal bestimmt wurden) veranlasst sein.

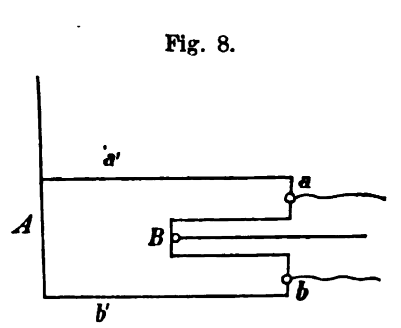
Eine Reihe zusammengehöriger Werthe von M und R für diese Platte (wobei alle vier Elektroden punktförmig waren) ist in der folgenden Tabelle enthalten:

M	R	M	R
2210	$7 \cdot 96$	6160	$5 \cdot 58$
3990	$6 \cdot 84$	8470	$4 \cdot 45$
5170	$6 \cdot 09$	9770	$4 \cdot 08$
5950	$5 \cdot 74$		

Die graphische Darstellung von R als Function von M liefert eine sehr regelmässig verlaufende, gegen die Abscissenaxe (M) convexe Curve.

Der Platte Nr. 2 wurde sodann die Gestalt einer Fahne gegeben (Fig. 8); der Einschnitt in die Platte war 0·5cm breit und reichte nahe bis zur Mitte derselben. Die Elektrode A war längs der Breite der Platte ausgedehnt, während Elektrode B in einer Ausdehnung von etwa 1·7mm den Rand berührte, letztere Elektrode nahm also fast $^1/_3$ der Breite des Einschnittes ein; die Elektroden a und b waren an den Enden der Fahnenarme befestigt.

Fig. 8.



Nun wurde wieder nach Methode II) die Wirkung beobachtet, indem einmal A, das anderemal B als Ein- oder Austrittsstelle des Stromes diente. Sobald das Feld erregt wurde, zeigte die Nadel des zuvor compensirten Galvanometers eine beträchtliche Ausweichung in der Weise, dass beide Einstellungen bei Commutirung des Feldes auf derselben Seite der Ruhelage stattfanden; dies erklärt sich leicht aus einer Verschiedenheit der Widerstandsänderung, welche die beiden Theile der Wismuthfahne in Folge des Magnetismus erfahren (vgl. auch Righi l. c.). Ausserdem waren die Stellungsunterschiede der Nadel bei entgegengesetzten Richtungen des Hauptstromes für dieselbe Elektrode merklich verschieden, was auf starken „thermomagnetischen Effect“[1] hinzuweisen scheint; sehr verschieden endlich ergaben sich die beim Wechseln der Elektroden A und B auftretenden mittleren Stellungsunterschiede. So fand sich

II)	A;	$D = 61 \cdot 5,\ 73 \cdot 0$	$\alpha = 108 \cdot 6$
	B;	$26 \cdot 9,\ 30 \cdot 3$	$109 \cdot 1$
I)		$\Delta = 94 \cdot 8,\ 95 \cdot 4$	$\alpha = 108 \cdot 7$

---

[1] Anz. d. kais. Akad. Nr. XIII, 1886. Wied. Ann. Bd. XXIX. Seite 343.

Vereinigt man die beiden nach II) für A und für B erhaltenen Werthe $D_A = 67\cdot2$ und $D_B = 28\cdot6$ zur Summe, so ist diese $95\cdot8$ für $\alpha = 108\cdot8$, während bei derselben Stärke des Hauptstromes $\Delta = 95\cdot1$ ist; trotz der grossen Verschiedenheit der Einzelwerthe gibt ihre Summe fast genau den nach Methode I) erhaltenen Werth. Die Feldstärke war $M = 5930$, der Widerstand der derivirten Leitung $= 7\cdot21$ S. E. (es war nämlich in jeden Zweig neben die Rollen des Differentialgalvanometers noch ein Ballastwiderstand von je $2\cdot5$ S. E. eingeschaltet); hienach folgt $R = 4\cdot52$. Das Galvanometerverhältniss war 8214.

Denkt man sich den Fall, wo (für denselben Strom J) A Einströmungspunkt, a und b Ausströmungspunkte sind, mit dem Falle, wo a und b Einströmungspunkte sind und B Ausströmungspunkt, superponirt, so ergibt sich sofort, dass die Summe $D_A + D_B$ mit Δ übereinstimmen muss, so lange das Superpositionsprincip giltig ist; dabei können a und b beliebig liegen, doch müssen sie mit A und B alterniren.

Eine zweite Versuchsreihe unter ähnlichen Verhältnissen, aber bei der Feldintensität $M = 8490$ lieferte:

II)	A;	$D = 70\cdot6,\ 82\cdot6$	$\alpha = 108\cdot0$
	B;	$27\cdot2,\ 32\cdot6$	$108\cdot0$

als Mittelwerthe $D_A = 76\cdot6$, $D_B = 29\cdot9$, deren Summe $106\cdot5$.

I)	$\Delta = 104\cdot0,\ 105\cdot0$	$\alpha = 106\cdot9$.

Reducirt man den Mittelwerth von Δ auf die obige Stromstärke $\alpha = 108\cdot0$, so ist $\Delta = 105\cdot6$. — Ferner ergibt sich $R = 3\cdot52$.

Was die grosse Verschiedenheit betrifft, welche die Werthe D_A und D_B zeigen, so ist zwar ersichtlich, dass bei Benützung der Elektrode B die Structur der Platte in der unmittelbaren Nähe von B einen wesentlichen Einfluss auf die Stärke der transversalen Wirkung haben wird, daher ein Unterschied von D_A und D_B nicht überraschen kann. Indess ist es wohl nicht wahrscheinlich, dass lediglich Structurverschiedenheit eine so bedeutende Veränderung der transversalen Wirkung veranlassen sollte. (Siehe auch weiter unten.)

Um den eventuellen Einfluss der Ausdehnung der Elektrode A zu untersuchen, wurden bei der Feldstärke $M = 6040$ zwei Versuche gemacht, wobei diese Elektrode einmal linear, das anderemal punktförmig gewählt wurde. Das Resultat war jedoch in beiden Fällen merklich das gleiche.

Bei linearer Elektrode A fand sich nach

$$\text{II)}\quad \begin{array}{lll} A; & D = 111\cdot 7,\ 94\cdot 5 & \alpha = 116\cdot 1 \\ B; & \ 46\cdot 9,\ 44\cdot 0 & \ 116\cdot 5 \end{array} \Bigg\} \frac{D_A}{D_B} = 2\cdot 29,$$

nach I) bei gleichem Primärstrom ($\alpha = 116\cdot 3$)[1]

$$\Delta = 143\cdot 2,\quad 145\cdot 6\ \text{Mittel} = 144\cdot 4;$$

bei punktförmiger Elektrode A dagegen war nach

$$\text{II)}\quad \begin{array}{lll} A; & D = 107\cdot 2,\ 90\cdot 3 & \alpha = 114\cdot 3 \\ B; & \ 44\cdot 2,\ 42\cdot 2 & \ 114\cdot 5 \end{array} \Bigg\} \frac{D_A}{D_B} = 2\cdot 28,$$

während nach I) $\Delta = 143\cdot 0$, $142\cdot 4$ Mittel $= 142\cdot 7$ sich ergab.

Für R folgen in beiden Fällen die Werthe $4\cdot 47$ resp. $4\cdot 49$.

Auffallend ist jedoch, dass bei der Platte, welche die Gestalt einer Fahne hat, die Drehungsvermögen sich bedeutend kleiner (um etwa $^1/_4$ ihres Werthes) herausstellen, als sie sich für die rechteckige Platte bei der gleichen Feldstärke fanden.

Es lag die Vermuthung nahe, dass die verhältnissmässig grosse Ausdehnung, welche die Elektrode B hatte (1·7 Mm.), die Ursache der Verkleinerung der transversalen Wirkung sein konnte; dafür schien der Umstand zu sprechen, dass eine Bestimmung des Drehungsvermögens, wobei die Hall-Elektroden sich in a' und b' (Fig. 8) befanden, wo also der unversehrte Theil der Wismuthplatte hauptsächlich wirksam war, in der That wieder einen etwas grösseren Werth, nämlich $R = 4.62$ für $M = 6110$ ergab.

Es wurden daher zwei vergleichende Versuche bei der Feldstärke $M = 5980$ angestellt, zunächst mit der unveränderten Elektrode B, dann aber, als diese Elektrode durch eine kleinere ersetzt war, deren Ausdehnung am Plattenrande nur 0·8 Mm.

[1] Die Stärke des Stromes bei I) war stets sehr nahe dieselbe wie bei II); die angegebenen Δ sind jedesmal auf die mittlere bei II) herrschende Stromstärke (α) umgerechnet.

betrug; die Elektroden a und b waren wieder, wie Fig. 8, an die Enden des Fähnchens gelöthet. Es ergab sich

Elektrode $B = 1·7$ Mm.; II) A; $D = 105·2$, $123·0$ $\alpha = 127·8$
B; $48·4$, $54·0$ $128·2$
I) $\Delta = 158·6$, $162·8$ Mittel $= 160·7$.
R folgte $= 4·49$.

Elektrode $B = 0·8$ Mm.; II) A; $D = 103·0$, $125·2$ $\alpha = 132·4$
B; $74·5$, $83·6$ $130·9$
I) $\Delta = 201·4$, $203·7$ Mittel $= 202·0$.
$R = 5·53$.

Den sehr bedeutenden Einfluss, den die Ausdehnung der Elektrode B auf die Grösse der transversalen Wirkung hat, ersieht man aus der Verschiedenheit der Werthe von R bei beiden Versuchen; bei kleiner Elektrode B nähert sich das gefundene R jenem Werthe, welchen die Platte in ihrer ursprünglichen Gestalt gegeben hatte (nach der Tabelle, S. 819, ist $R = 5·72$ für $M = 5980$).

Die Mittelwerthe von D, welche Methode II) für die Elektroden A und B liefert, sind bei der grossen Elektrode B:

$$D_A = 114·1,\ D_B = 51·2,\ \frac{D_A}{D_B} = 2·23;$$

bei kleiner Elektrode B dagegen:

$$D_A = 114·1,\ D_B = 79·0\ \frac{D_A}{D_B} = 1·44.$$

Dabei ist auf die kleinen Unterschiede der Stromstärke (α) keine Rücksicht genommen. Die Summe $D_A + D_B$ ist im ersten Falle $= 165·3$, im zweiten Falle $= 193·1$; der entsprechende Werth Δ ist beziehungsweise um etwa 3% zu klein und um $4^1/_2\%$ zu gross.

Nachdem festgestellt war, dass durch Verkleinerung der Elektrode B die Verschiedenheit der beiden Werthe D_A und D_B verringert wird (indem D_B grösser wird), trachtete ich noch durch einige weitere Versuche mit der Wismuthfahne die Ursache der Verschiedenheit zu erforschen.

Ich variirte zunächst die Stärke des die Platte durchfliessenden Stromes. Im Felde $M = 6940$ ergab sich:

II) A; $D = 51 \cdot 2,\ 49 \cdot 7$ $D_A = 50 \cdot 4$ $\alpha = 65 \cdot 9$
B; $34 \cdot 1,\ 32 \cdot 8$ $D_B = 33 \cdot 4$ $65 \cdot 7$

I) $\Delta = 85 \cdot 2,\ 84 \cdot 2$ Mittel $84 \cdot 7$;
$R = 4 \cdot 67$.

Als bei ungeänderter Feldstärke die Intensität des Stromes bedeutend erhöht wurde, waren die Resultate:

II) A; $D = 235 \cdot 1,\ 248 \cdot 6$ $D_A = 241 \cdot 8$ $\alpha = 295 \cdot 9$
B; $170 \cdot 8,\ 150 \cdot 6$ $D_B = 160 \cdot 7$ $289 \cdot 4$
I) $\Delta = 369 \cdot 4,\ 387 \cdot 3$ Mittel $378 \cdot 4$ [1]
$R = 4 \cdot 68$.

Endlich wurde die Stärke des magnetischen Feldes auf $M = 2180$ vermindert, während die Intensität des Plattenstromes nahe gleich blieb; es fand sicht jetzt

II) A; $D = 108 \cdot 4,\ 114 \cdot 4$ $D_A = 111 \cdot 4$ $\alpha = 285 \cdot 5$
B; $81 \cdot 8,\ 83 \cdot 4$ $D_B = 82 \cdot 6$ $278 \cdot 3$,

während I) nun $\Delta = 187 \cdot 1,\ 194 \cdot 8$ Mittel $190 \cdot 9$ und $R = 7 \cdot 82$ lieferte.

Hieraus folgt, dass das Verhältniss $\frac{D_A}{D_B}$ von der Intensität [2] des die Platte durchfliessenden Stromes nur in geringem Grade abhängt, denn im ersten Falle ist es $1 \cdot 51$, im zweiten $1 \cdot 50$ (wobei wieder von der kleinen Verschiedenheit des Stromes (α) bei A und B abgesehen ist), dagegen wird dasselbe bei schwächerem Felde kleiner $1 \cdot 35$; dies deutet darauf hin, dass die Stärke des Feldes selbst auf die Ungleichheit der beiden Werthe von D Einfluss hat.

---

[1] Die auffallende Differenz zwischen Δ und der Summe $D_A + D_B$ mag sich vielleicht daraus erklären, dass die durch einen von unten genäherten kleinen Magnet astasirte Galvanometernadel bei grossen Ausweichungen sich nicht mehr in einem homogenen Felde befand.

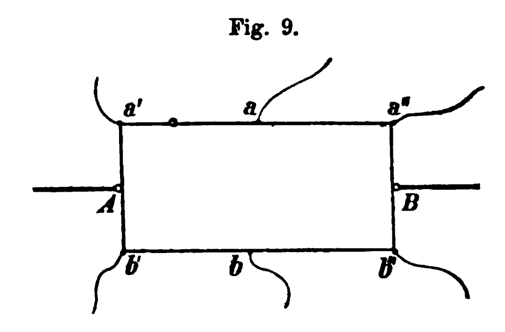
[2] Die absolute Intensität des Stromes in beiden Fällen war $0 \cdot 0150$ und $0 \cdot 0667$ (cgs).

LetzteresResultat ergabenauch die früher (S. 821) angeführten Versuche mit grosser (1·7 Mm.) Elektrode B; auch dort ist das Verhältniss $\frac{D_A}{D_B}$ beim stärkeren Feld $M = 8490$ merklich grösser (2·56), als beim schwächeren $M = 5930$ (2·35).

Bemerkenswerth ist, dass die für die Feldstärken 2180, 5980 und 6940 mit der Wismuthfahne (bei kleiner Elektrode B) erhaltenen Drehungsvermögen R respective 7·82, 5·53 und 4·68 gegen jene, welche die rechteckigePlatte gab(Tab. S. 819), noch immer zurückbleiben: nach der Tabelle sind die Werthe R für die betreffenden M respective 7·98, 5·72, 5·16.

Es scheint, dass auch bei geringer Ausdehnung der Elektrode B — wohl wegen ihrer abnormen Lage — ein Theil des transversalen Stromes in der Platte selbst sich ausgleicht.

Fig. 9.



Ähnliche Versuche wurden noch mit einer dritten rechteckigen Wismuthplatte Nr. 3 (aus demselben Wismuth wie Nr. 1, u. 2) Länge 3·6, Breite 1·3, Dicke 0·0536 Ctm., angestellt, welche mit drei Paaren derivirter Elektroden ab, $a'b'$, $a''b''$ versehen war (Fig. 9), während die Elektroden A und B wieder in der Mitte der kurzen Seiten lagen.

Die vergleichenden Messungen geschahen nach einander mit jedem der Paare ab, $a'b'$ und $a''b''$ bei gleicher Feldstärke $M = 5970$.

Elektrodenpaar ab.

II) A; $D = 93·0,\ 78·8$ $\quad D_A = 85·9$ $\quad \alpha = 134.6$
B; $86·8,\ 72·6$ $\quad D_B = 79·7$ $\quad 136·0$

$D_A + D_B = 165·6$ $\quad \alpha = 135·3$ $\quad \frac{D_A}{D_B} = 1·078$

I) $\Delta = 165·5,\ 164·3$ Mittel 164·9
$R = 6·23$.

Elektrodenpaar $a'b'$:

II) A^*; $D = 77\cdot2,\ 69\cdot8$ $D_A = 73\cdot5$ $\alpha = 134\cdot4$

B; $118\cdot2,\ 96\cdot2$ $D_B = 107\cdot2$ $135\cdot4$

$D_A + D_B = 180\cdot7$ $\alpha = 134\cdot9$ $\frac{D_B}{D_A} = 1\cdot458.$

I) $\Delta = 180\cdot4,\ 178\cdot9$ Mittel $179\cdot6.$

$R = 6\cdot42.$

Elektrodenpaar $a''b''$.

II) A; $D = 104\cdot0,\ 84\cdot8$ $D_A = 94\cdot4$ $\alpha = 134\cdot4$

B; $82\cdot8,\ 75\cdot0$ $D_B = 78\cdot9$ $136\cdot3$

$D_A + D_B = 173\cdot3$ $\alpha = 135\cdot3$ $\frac{D_A}{D_B} = 1\cdot197$

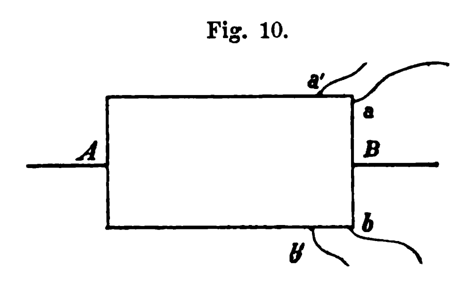
I) $\Delta = 174\cdot2,\ 168\cdot6$ Mittel $171\cdot4.$

$R = 6\cdot11.$

Die Werthe Δ sind jedesmal wieder auf die bei Methode II) herrschende mittlere Stromstärke α bezogen. Die Einstellungen der Galvanometernadel für die beiden Richtungen des magnetischen Feldes fanden zu beiden Seiten der ohne Feld vorhandenen Ruhelage statt, mit Ausnahme des mit * bezeichneten Versuches. Das Verhältniss $\frac{D_B}{D_A}$ bei Verwendung des Elektrodenpaares $a'b'$ ist bedeutend grösser als $\frac{D_A}{D_B}$ bei Anwendung des Paares $a''b''$; Structurverschiedenheiten der Platte allein können demnach wohl nicht den Unterschied von D_A und D_B erklären. Auch bei den Versuchen mit dem Elektrodenpaare ab weicht das Verhältniss $\frac{D_A}{D_B}$ um etwa $8^0/_0$ von der Einheit ab, obwohl diese Elektroden sehr genau in der Mitte der Langseiten der Platte lagen. Die „thermomagnetische Wirkung“ (veranlasst durch Joule'sche Wärme an den Elektroden), welcher der Unterschied der Werthe D für dieselbe Elektrode A oder B zuzuschreiben ist, zeigt sich viel grösser, wenn die beiden Elektroden, welche zu den Rollen des Differentialgalvanometers führen, mit der dritten Elektrode nicht auf derselben kurzen Seite des Rechteckes liegen. Die Drehungsvermögen werden etwas grösser, wenn man nach einander die Paare $a''b''$, ab und $a'b'$ als Hall-Elektroden verwendet

Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass in den untersuchten Fällen die nach Righi's Methode erhaltenen derivirten Ströme stets schwächer sind als die nach Hall's Verfahren (unter sonst gleichen Verhältnissen) zu beobachtenden, dass aber die Summe der nach Righi bei Anwendung der Elektroden A respective B erhaltenen Ströme jenen bei Hall's Verfahren auftretenden (für dieselben Elektroden) sehr nahe gleich ist.

Fig. 10.



Bei geringer Verschiedenheit in der Lage der Hall-Elektroden erhält man mit einer Wismuthplatte zuweilen merklich abweichende Resultate. So lieferte eine rechteckige Platte Nr. 4 (Fig. 10), Länge 5·8, Breite 2·5, Dicke 0·060 Ctm., bei Benutzung der Elektroden ab:

II) A; $D = 56\cdot1,\ 57\cdot3$ $D_A = 56\cdot7$ $\alpha = 138\cdot1$
B; $39\cdot5,\ 34\cdot9$ $D_B = 36\cdot9$ $137\cdot7$

$$D_A + D_B = 93\cdot6 \quad \alpha = 137\cdot9 \quad \frac{D_A}{D_B} = 1\cdot54$$

I) $\Delta = 93\cdot5$ $R = 2\cdot20$ $M = 6580.$

Nahm man dagegen die Elektroden $a'b'$, welche 0·5 Ctm. von a respective b entfernt waren, so ergab sich

II) A: $D = 50\cdot9,\ 54\cdot4$ $D_A = 52\cdot6$ $\alpha = 138\cdot7$
B; $37\cdot4,\ 36\cdot4$ $D_B = 36\cdot9$ $138\cdot3$

$$D_A + D_B = 89\cdot5 \quad \alpha = 138\cdot5 \quad \frac{D_A}{D_B} = 1\cdot43$$

I) $\Delta = 88\cdot0$ $R = 2\cdot05$ $M = 6560.$

Obwohl die Entfernung aa' oder bb' nur den eilften Theil der Länge der ganzen Platte betrug, sind die sich ergebenden Drehungsvermögen um mehr als 7% verschieden; die Dicke des Theiles $aa'b'b$ der Platte war sehr gleichförmig. Das geringe Drehvermögen, welches Nr. 4 besitzt, dürfte daher rühren, dass das Wismuth dieser Platte nicht so rein war, wie jenes der Platten Nr. 1, 2 und 3.

Wegen der bedeutenden Unterschiede, welche man bei Versuchen mit derselben Platte, je nach der Lage der Elektroden, erhalten kann, ist demnach Wismuth zur Vergleichung der nach Righi und Hall zu gewinnenden Resultate wenig geeignet.

Ich nahm daher auch mit einer Platte aus reinem Tellur einige Messungen vor. Wie ich vor einiger Zeit gefunden habe, zeigt Tellur ein ausnehmend grosses positives Drehungsvermögen, welches sich mit der Intensität des magnetischen Feldes nur wenig zu ändern scheint. Die zu den Versuchen hergestellte, nahezu rechteckige Platte, Länge 3·9, Breite 2·2 Ctm., war mit acht Elektroden (wie Fig. 9) versehen; sämmtliche Elektroden — angeschmolzene Platindrähte — besassen geringe Ausdehnung (1—2 Mm.) Die Platte hatte jedoch nicht gleichförmige Dicke, sondern diese variirte zwischen 0·13 und 0·15 Ctm. Die Versuche, auf dieselbe Art wie bei der Wismuthplatte Nr. 3 angestellt, lieferten:

Elektrodenpaar *ab*.

II)	*A*;	$D = 81 \cdot 4,\ 80 \cdot 8$	$D_A = 81 \cdot 1$	$\alpha = 291 \cdot 7$ [1]
	B;	$80 \cdot 7,\ 80 \cdot 1$	$D_B = 80 \cdot 4$	$290 \cdot 5$

$$D_A + D_B = 161 \cdot 5 \qquad \alpha = 291 \cdot 7 \qquad \frac{D_A}{D_B} = 1 \cdot 01.$$

Die Werthe D sind auf gleichen Widerstand ($w = 5 \cdot 41$ S. E.) der Leitung a — Galvanometer — b bezogen, da zur Herstellung der Compensation der Ströme in den Rollen des Differentialgalvanometers der Widerstand des einen oder andern Zweiges um ein Geringes verändert werden musste, je nachdem Elektrode *A* oder *B* verwendet wurde.

Unter den gleichen Verhältnissen gab

$$\text{I)}\ \Delta = 161 \cdot 7,\ 161 \cdot 6 \quad \text{Mittel: } 161 \cdot 6.$$

Elektrodenpaar $a'b'$; $w' = 5 \cdot 47$ S. E. (Widerstand a' — Galv. — b').

II)	*A*;	$D = 63 \cdot 4,\ 63 \cdot 2$	$D_A = 63 \cdot 3$	$\alpha = 294 \cdot 3$
	B;	$84 \cdot 0,\ 83 \cdot 2$	$D_B = 83 \cdot 6$	$286 \cdot 9$

[1]) Die Empfindlichkeit der Tangentenboussole war hier viel grösser, als bei den früheren Versuchen.

$$D_A + D_B = 146\cdot 9 \qquad \alpha = 290\cdot 6 \qquad \frac{D_B}{D_A} = 1\cdot 32.$$

Nach I) folgte $\Delta = 147\cdot 1, 147\cdot 1$ Mittel $147\cdot 1$.

Elektrodenpaar $a'' b''$; $w'' = 5\cdot 42$ S.E. (Widerstand a'' — Galv. — b'').

II) A; $D = 76\cdot 3,\ 75\cdot 9$ $\quad D_A = 76\cdot 1$ $\quad \alpha = 288\cdot 0$

B; $\quad 42\cdot 4,\ 42\cdot 3$ $\quad D_B = 42\cdot 3$ $\quad 292\cdot 3$

$$D_A + D_B = 118\cdot 4 \qquad \alpha = 290\cdot 1 \qquad \frac{D_A}{D_B} = 1\cdot 79,$$

während I) lieferte $\Delta = 118\cdot 5,\ 118\cdot 3$ Mittel $118\cdot 4$.

Bei diesen Beobachtungen war $M = 4080$, die Intensität des die Platte durchfliessenden Stromes etwa $0\cdot 0019$ (cgs), das Galvanometerverhältniss $= 82\cdot 3$.

Für das Drehungsvermögen R folgen beiläufig die Werthe 560, 498 und 450, je nachdem man die Messungen mit den Elektrodenpaaren ab, $a'b'$ oder $a''b''$ zu Grunde legt, wobei auch noch der Verschiedenheit der Plattendicke einigermassen Rechnung getragen wurde.

Das Verhältniss $\frac{D_A}{D_B}$ weicht im ersten Falle (Paar ab) nur sehr wenig von der Einheit ab, dagegen ist der Unterschied von D_A und D_B im zweiten und noch mehr im dritten Falle sehr bedeutend.

Wie bei den Versuchen mit den Wismuthplatten ergibt sich für D der kleinere Werth in dem Falle, wo die beiden mit dem Differentialgalvanometer verbundenen Elektroden nahe bei der dritten Elektrode liegen. Ein thermomagnetischer Strom (in Folge Joule'scher Wärme) scheint nicht zu existiren (wohl wegen der sehr geringen Intensität des Hauptstromes).[1]

---

1) Wegen Peltier'scher Wirkung könnte ein thermomagnetischer Strom auftreten, welcher aber — wenigstens bei Wismuth — stets eine dem Hall'schen Strome entgegengesetzte Richtung haben müsste. Dass die Stärke dieses Stromes verschieden sein wird, je nach der Lage der einen Elektrode (A oder B) gegen die beiden anderen (a' und b' oder a'' und b'') ist zu erwarten. Doch bliebe der grosse Unterschied der thermomagnetischen Wirkung sehr auffallend.

Die Platten waren gegen Luftströmungen durch Umgeben mit Watte geschützt.

Ich versuchte noch dünne Platten aus Nickel und Gold, bei welchen so bedeutende Structurverschiedenheiten, wie bei Wismuth und Tellur nicht anzunehmen waren. Eine Nickelplatte 0·01 Ctm. dick, in ähnlicher Weise wie Wismuth Nr. 3 hergerichtet (Fig. 9), gab, nach Methode I) untersucht, die gleichen Stellungsunterschiede der Galvanometernadel, mochten die Paare ab, $a'b'$ oder $a''b''$ als Hall-Elektroden verwendet werden, dagegen war es nicht möglich, brauchbare Resultate nach Methode II) zu erhalten; hieran tragen offenbar die Verbiegungen, welche die Platte im magnetischen Felde erfährt, die sich kaum ganz hintanhalten lassen, hauptsächlich die Schuld.

Es wurden daher sehr dünne, rechteckige Goldblättchen verwendet, welche auf Glas geklebt und mit Stanniolzuleitungen versehen waren; indem man nämlich das Gold von den Rändern des Blättchens sehr sorgfältig wegschabte, an den Ecken und in den Mitten der Seiten jedoch Streifchen von etwa 2Mm. Breite unversehrt liess, erhielt man die acht Elektroden des nach Fig. 9 hergestellten Blättchens. Auf diese wurden Stanniolstreifen geklebt, die zu Kupferdrähten führten; letztere waren auf die Glasplatte, welche das Goldblatt trägt, festgesiegelt und die Stanniolstreifen oftmals um die Drähte herumgelegt und angeklebt.

Mit dem ersten dem Versuche unterworfenen Goldblatte erhielt ich keine befriedigenden Resultate nach Methode II), indem die Nadel des Galvanometers continuirlich wanderte und daher die Einstellungen zu wenig sicher waren. Besser gelangen die Messungen mit einem zweiten Goldblatte von 5 Ctm. Länge und 3 Ctm. Breite; es war zwar auch hier bei Methode II) meistens ein langsames Wandern der Ruhelage bemerklich, indess fand es so regelmässig statt, dass man durch Beobachtung einer grösseren Zahl von Stellungsunterschieden (10—12) einen ziemlich verlässlichen Werth von D erhalten konnte.

Im Folgenden sind die Beobachtungsresultate zusammengestellt; es ist auch der jedesmal gemessene Widerstand der derivirten Leitung (in S. E.), sowie die Stärke des Hauptstromes (α) angegeben: alle Messungen geschahen bei der gleichen Stärke des magnetischen Feldes.

Elektrodenpaar ab.

II) A; $D = 19{\cdot}1,\ 18{\cdot}7$ $D_A = 18{\cdot}9$ $\alpha = 81{\cdot}0$ $w = 8{\cdot}75$
B; $21{\cdot}0,\ 17{\cdot}8$ $D_B = 19{\cdot}4$ $\alpha = 81{\cdot}3$ $w = 8{\cdot}69$

Bezieht man die Stellungsunterschiede auf den Widerstand $w = 8{\cdot}72$ S. E. und die Stromstärke $\alpha = 81{\cdot}1$, so wird

$$D_A = 19{\cdot}0,\ D_B = 19{\cdot}3,\ D_A + D_B = 38{\cdot}3.$$

Methode I) gab $\Delta = 36{\cdot}5, 36{\cdot}1$ für $\alpha = 77{\cdot}4$ und $w = 8{\cdot}77$, was auf $w = 8{\cdot}72$ und $\alpha = 81{\cdot}1$ reducirt liefert $\Delta = 38{\cdot}2$.

Elektrodenpaar $a'b'$.

II) Keine sicheren Einstellungen.

Nach I) folgte $\Delta = 37{\cdot}0$ für $\alpha = 81{\cdot}1$ und $w' = 8{\cdot}72$.

Elektrodenpaar $a''b''$.

II) A; $D = 20{\cdot}0,\ 16{\cdot}9$ $D_A = 18{\cdot}4$ $\alpha = 77{\cdot}5$ $w'' = 8{\cdot}80$
B; $22{\cdot}1,\ 19{\cdot}3$ $D_B = 20{\cdot}7$ $\alpha = 86{\cdot}6$ $w'' = 8{\cdot}65$,

oder wenn man die Resultate wieder auf $w = 8{\cdot}72$ und $\alpha = 81{\cdot}1$ bezieht, ist $D_A = 19{\cdot}4$, $D_B = 19{\cdot}2$, $D_A + D_B = 38{\cdot}6$, während nach I) unter den gleichen Verhältnissen $\Delta = 38{\cdot}4$ war.

Bei dem Goldblatte gibt also in der That sowohl beim Elektrodenpaar ab, als bei Verwendung von $a''b''$ die Methode von Righi die Hälfte des derivirten Stromes, welchen man an der mit vier Elektroden versehenen Platte erhält; die Unterschiede von D_A und D_B sind nicht grösser, als sie wegen Beobachtungsfehler und zufälliger Störungen erwartet werden konnten.

Mit demselben Goldblättchen wurden auch noch die transversalen Wirkungen beobachtet in dem Falle, wo a und b als Primär-Elektroden dienten, dagegen nach einander $a'a''$, AB und $b'b''$ als Hall-Elektroden verwendet wurden. Die erhaltenen Stellungsunterschiede Δ sind dann auf gleiche Intensität des Hauptstromes ($\alpha = 81{\cdot}1$) und gleichen Widerstand der derivirten Leitung ($w = 8{\cdot}72$ S.E.) umgerechnet worden. Dadurch erhielt man folgende Zusammenstellung

Primär-Elektroden	Hall-Elektroden		
AB	$a'b'$	ab	$a''b''$
	37·0	38·2	38·4
ab	$a'a''$	AB	$b'b''$
	36·9	38·1	37·1

Im durchgehenden Lichte erschien das Goldblättchen in der Nähe des Randes zwischen den Elektroden *B* und *a''* etwas heller, dagegen war zwischen *b* und *b'* die Helligkeit ein wenig geringer, als an den übrigen Stellen des sonst sehr vollkommenen Blättchens. Die in Folge kleiner Verschiedenheiten der Dicke zu vermuthenden Unterschiede von Δ, je nach Benutzung des einen oder anderen Elektrodenpaares für die derivirte Leitung, scheinen sich in der That in der obigen Tabelle zu finden.

Jedenfalls erscheint hierdurch abermals nachgewiesen, dass es für die Grösse der transversalen Wirkung gleichgiltig ist, wo die derivirten Elektroden am Plattenrande liegen, sofern sie nur mit den Primär-Elektroden alterniren.

Es sei zum Schlusse gestattet, noch auf eine Stelle der Abhandlung des Herrn Prof. Righi zurückzukommen. Derselbe schliesst nämlich aus dem Sinne, in welchem bei seiner Methode die Galvanometerablenkung erfolgt, falls man nur die Richtung des die Platte durchfliessenden Stromes umkehrt, dass das Hall'sche Phänomen aus der Wirkung der magnetischen Kräfte auf den durchströmten Leiter erklärt werden müsse; die elektrodynamische Wirkung des Magnets auf den Strom in der Platte würde nämlich das einemal eine Ablenkung desselben im Sinne des Ampère'schen Gesetzes, das anderemal aber im entgegengesetzten Sinne ergeben. Wiewohl die Annahme einer magnetischen Wirkung auf den Leiter manches Wahrscheinliche hat und auch von verschiedenen Seiten acceptirt wurde, so scheint mir doch, dass der obige Schluss aus den Versuchen Righi's nicht gezogen werden könne. So lange die Richtung der Ströme, welche das Magnetfeld bestimmen, die gleiche bleibt, findet die Drehung der Äquipotentiallinien in demselben Sinne statt (im Gold z. B. entgegengesetzt gegen die Richtung der Feldströme). Fliesst in Fig. 1) der Strom *J* durch die Platte im Sinne des Pfeiles und haben die Feldströme die Richtung des gefiederten Pfeiles, so hat bei Gold der derivirte Strom die Richtung der kleinen Pfeile i_1 und i_2. Ändert man die Richtung von *J* in die entgegengesetzte, so dass der Hauptstrom bei *a* und *b* in die Platte eintritt und sie bei *A* verlässt, bleibt aber die Richtung der Feldströme ungeändert, so kehrt sich auch die Richtung des derivirten Stromes um. Würde daher das erste Mal durch den

auftretenden Hall-Strom der Strom in der Rolle R_2 verstärkt, jener in der Rolle R_1 geschwächt, so wird sich auch im zweiten Falle dieses Verhältniss nicht ändern; es wird auch jetzt der Strom in R_2 durch den Hall-Strom verstärkt, jener in R_1 dagegen geschwächt werden. Für einen in der Richtung des Hauptstromes befindlichen Schwimmer, welcher jedes Mal gegen den gleichen Pol (z. B. gegen den Südpol) sein Gesicht wendet, liegt dann die Stelle, wo der derivirte Strom aus der Platte austritt, in beiden Fällen auf derselben Seite (sie liegt z. B. in der Fig. 1 beidemale zur Rechten des Schwimmers). Würde man daher das Hall'sche Phänomen auffassen als Wirkung des Magnetismus auf die in der Goldplatte bewegte positive Elektricität, so würde diese bei Righi's Versuchen jedesmal in einer Richtung getrieben, welche jener der Ampère'sche Regel entgegengesetzt ist. Dagegen ist allerdings die Stelle in der Platte, wo die Verstärkung des Stromes durch die Hall'sche Wirkung auftritt, dieselbe geblieben.

Wenn sich nachweisen liesse, dass jene Substanzen, die grosses Drehungsvermögen besitzen, überhaupt im magnetischen Felde noch anderweitige Veränderungen erfahren (wie es z. B. für Wismuth bezüglich des Leitungswiderstandes nachgewiesen worden ist), so würde die Annahme, es bestehe das Hall'sche Phänomen in einer drehenden Änderung des Widerstandes der durchströmten Platte, dadurch vielleicht eine Stütze erhalten. Es sei mir erlaubt hier zu bemerken, dass ich auch bei Antimon und Tellur eine Vermehrung des Widerstandes im magnetischen Felde, unabhängig vom Hall'schen Phänomen, beobachtet habe, worüber ich der kaiserlichen Akademie demnächst Mittheilung machen werde.

Über die 26tägige Periode der täglichen Schwankung der erdmagnetischen Elemente.

Von **J. Liznar,**
Adjunct der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. November 1886.)

In einer früheren Abhandlung[1] habe ich zum ersten Male nachgewiesen, dass die Störungen der Declination (östliche und westliche) eine 26tägige Periode zeigen, welche bereits früher von Broun und Hornstein aus den absoluten Werthen der erdmagnetischen Elemente ermittelt worden ist. Im Februar dieses Jahres veröffentlichte Herr Dr. P. A. Müller in den „Mélanges physiques et chimiques“ der Petersburger Akademie eine Abhandlung: „Die Dauer der Sonnenrotation nach den Störungen der erdmagnetischen Elemente in Pawlowsk“, worin derselbe aus den Störungen vom 1. August 1882 bis 31. August 1883 eine Periode von 25·84 Tagen abgeleitet hat.

Von dem Gedanken ausgehend, dass die tägliche Schwankung der erdmagnetischen Elemente die grösste Abhängigkeit von der Stellung der Sonne und der Beschaffenheit ihrer Oberfläche zeigt (jährliche und eilfjährige Periode), und weil es mir wünschenswerth schien, noch ein anderes Element zur Bestimmung der 26tägigen Periode der Rechnung zu unterziehen, habe ich schon während des Niederschreibens der obenerwähnten Abhandlung die Idee gefasst, die tägliche Schwankung der erdmagnetischen Elemente auf die 26tägige Periode zu untersuchen. Noch ein anderes wichtiges Motiv bewog mich, die tägliche Schwankung zu benutzen. Meine frühere Berechnung der 26tägigen Periode aus den Störungen hat mir die Überzeugung verschafft, dass Relativzahlen, bei denen es auf den absoluten

[1] Liznar, Über den täglichen und jährlichen Gang, sowie über die Störungsperioden der magnetischen Declination zu Wien. Sitzungsber. d. kais. Akad. Bd. XCI, pag. 454—475.

Werth gar nicht ankommt, sehr übereinstimmende Resultate geben; solche Relativzahlen sind aber auch die täglichen Amplituden. Das Resultat dieser Untersuchung bildet die vorliegende kleine Abhandlung.

Der Rechnung wurden unterzogen:

1. Die tägliche Schwankung der Declination zu Wien.
2. Die tägliche Schwankung der Declination zu Kremsmünster,[1] beide gemessen durch die Differenz 2^hp. m. — 8^ha. m. (1882—1884).
3. Die tägliche Schwankung der Declination, Horizontal- und Verticalintensität zu Pawlowsk, ausgedrückt durch die Differenz des grössten und kleinsten Werthes eines jeden Tages der Jahre 1878—1884. Diese Daten, die direct den Jahrbüchern des physikalischen Central-Observatoriums in St. Petersburg entnommen werden konnten, zeigen oft sehr grosse Änderungen von einem Tage zum andern, daher ich zum Ausgleich dieser Unregelmässigkeiten eine grössere Anzahl von Jahren in Rechnung brachte.

Die Methode, deren ich mich auch diesmal bediente, ist die von Hornstein angegebene,[2] wornach man die Daten nach 24-, 25-, 26-, 27- und 28tägigen Gruppen ordnet, für jede Gruppe das Mittel bildet und dann für das Mittel jeder dieser Gruppen die Constanten der Formel:

$$y = p_0 + p_1 \sin\left(v_1 + \frac{360}{T}x\right)$$

berechnet. Wird die Amplitude als Function der Periode T dargestellt, so ist jener Werth von T, der die Amplitude zu einem Maximum macht, der wahrscheinlichste Werth der gesuchten Periode.

In Tabelle I sind die früher erwähnten Daten für Wien und Kremsmünster gegeben, aus denen die folgenden Gleichungen abgeleitet werden konnten.

---

[1] Die Daten für Kremsmünster verdanke ich der Güte des Herrn Directors der Sternwarte P. Coloman Wagner; es sei mir gestattet, für die Überlassung derselben, ihm hier nochmals meinen wärmsten Dank auszusprechen.

[2] Hornstein, Über die Abhängigkeit des Erdmagnetismus von der Rotation der Sonne. Sitzungsber. d. kais. Akad. Bd. LXIV, pag. 62.

Tabelle I.

Tägliche Schwankung der Declination (2^h p. m. — 8^h a. m.)

	Wien.					Kremsmünster.				
Tag	$T=24$	25	26	27	28	24	25	26	27	28
0	7·111	6·868	7·107	7·350	7·182	7·588	8·126	8·421	7·965	8·603
1	7·004	6·881	7·109	7·203	6·725	8·413	8·058	8·226	8·485	8·662
2	6·989	6·823	7·165	6·631	6·745	8·113	8·319	7·681	8·035	8·508
3	7·314	7·162	7·332	6·863	7·189	8·280	8·149	8·090	8·258	8·108
4	7·409	7·056	6·807	7·341	6·700	8·478	8·710	7·838	8·203	8·138
5	6·707	6·872	6·970	6·988	7·103	8·587	8·886	8·024	8·397	8·503
6	7·093	7·329	7·200	7·541	7·468	8·262	8·840	7·933	8·403	8·837
7	7·364	6·960	7·303	7·462	6·805	7·911	8·588	8·561	8·292	8·439
8	6·936	6·852	7·260	7·292	6·876	7·871	8·417	7·759	8·168	8·405
9	6·731	6·786	7·046	7·208	7·089	8·289	8·188	8·312	8·923	8·072
10	7·100	7·090	7·020	7·293	7·392	8·584	9·024	7·831	8·578	7·680
11	7·328	7·352	7·455	7·043	7·321	8·200	8·474	7·876	8·021	7·664
12	6·660	6·766	7·530	6·713	7·105	8·289	8·276	8·124	7·965	8·267
13	7·207	6·605	7·978	6·738	7·016	8·667	8·481	7·419	8·235	8·269
14	7·042	7·156	7·643	7·356	6·746	7·740	7·891	8·402	8·293	7·618
15	6·814	7·112	7·056	6·697	6·629	8·291	8·442	7·969	9·030	8·615
16	6·611	7·386	7·074	7·051	7·387	8·695	7·870	8·776	8·736	8·287
17	7·133	7·068	6·733	7·215	7·346	8·111	8·405	8·545	8·405	8·131
18	7·029	7·164	6·817	6·633	7·011	8·341	8·042	8·157	8·138	8·285
19	6·984	6·960	7·092	7·343	7·024	8·209	7·644	8·469	8·631	8·343
20	7·027	7·360	6·690	6·940	7·292	8·643	8·605	8·243	8·073	8·464
21	6·859	7·129	6·810	6·985	7·116	8·136	7·700	8·510	8.033	8·274
22	7·121	7·419	7·134	6·890	7·453	7.838	8·054	9·130	7·915	7·308
23	6·693	7·135	7·046	6·725	7·045	8·645	8·477	8·734	8·295	7·715
24		6·881	6·787	6·556	7·141		8·647	8.388	7·918	8·154
25			6·928	6·595	6·905			8·512	7·873	8·223
26				6·651	7·550				8·470	8·246
27					6·532					8·521
Mittel	7·011	7·045	7·119	7·011	7·068	8·258	8·333	8·228	8·287	8·226

Für die tägliche Schwankung der Declination zu Wien:

24 Tage	$y = 7\cdot011 + 0\cdot0812 \sin(5°31'30'' + nx)$
25 „	$y = 7\cdot045 + 0\cdot1001 \sin(177\ 32\ 8 + nx)$
26 „	$y = 7\cdot119 + 0\cdot2262 \sin(307\ 43\ 20 + nx)$
27 „	$y = 7\cdot011 + 0\cdot1920 \sin(338\ 50\ 40 + nx)$
28 „	$y = 7\cdot068 + 0\cdot0528 \sin(263\ 38\ 40 + nx)$

Für die tägliche Schwankung der Declination zu Kremsmünster:

24 Tage	$y = 8\cdot258 + 0\cdot0463 \sin(239°12'50'' + nx)$
25 „	$y = 8\cdot333 + 0\cdot2942 \sin(339\ 36\ 20 + nx)$
26 „	$y = 8\cdot228 + 0\cdot3258 \sin(155\ 37\ 48 + nx)$
27 „	$y = 8\cdot287 + 0\cdot1678 \sin(291\ 53\ 18 + nx)$
28 „	$y = 8\cdot226 + 0\cdot1620 \sin(55\ 38\ 44 + nx)$

Zur Berechnung der Constanten der Formel:

$$A = \alpha + \beta(T-25) + \gamma(T-25)^2,$$

welche die Amplitude als Function der Periode T darstellt, hat man also die Gleichungen:

Für Wien:	Für Kremsmünster:
$0\cdot0812 = \alpha - \beta + \gamma$	$0\cdot0463 = \alpha - \beta + \gamma$
$0\cdot1001 = \alpha$	$0\cdot2942 = \alpha$
$0\cdot2262 = \alpha + \beta + \gamma$	$0\cdot3258 = \alpha + \beta + \gamma$
$0\cdot1920 = \alpha + 2\beta + 4\gamma$	$0\cdot1678 = \alpha + 2\beta + 4\gamma$
$0\cdot0528 = \alpha + 3\beta + 9\gamma$	$0\cdot1620 = \alpha + 3\beta + 9\gamma$

Berechnet man aus diesen Gleichungen nach der Methode der kleinsten Quadrate die Constanten α, β und γ, so erhält man

Tabelle II.

Tägliche Schwankung der Declination und der Horizontal-Intensität
(Max. — Min.)

Petersburg.

	Declination					Horizontal-Intensität				
Tag	T=24	25	26	27	28	24	25	26	27	28
n= 0	13·737	13·757	14·343	14·565	14·048	62514	59794	59184	66149	62769
1	15·065	16·854	14·155	16·147	14·704	62925	73118	58776	94404	60878
2	14·126	16·131	13·529	15·318	17·287	62783	71853	54464	72181	74495
3	14·441	16·296	13·757	14·575	15·436	64198	67802	59908	63559	71066
4	14·739	14·442	15·504	14·238	14·587	63339	62765	67449	64947	64165
5	15·523	14·368	14·136	13·321	13·503	65585	63069	61633	59436	59626
6	15·754	16·527	12·844	13·573	15·256	67217	71402	56735	61404	66451
7	15·517	15·619	14·492	15·095	15·043	84019	68604	76388	66309	66055
8	16·224	15·296	16·368	15·030	15·509	72906	65853	74235	66287	67088
9	15·544	16·239	15·451	14·332	16·022	65267	75412	72784	62191	64286
10	15·801	16·434	15·332	15·917	14·418	70305	74676	67490	63787	62189
11	14·424	15·306	14·207	16·773	14·842	63745	67529	59704	70713	61516
12	13·676	13·512	14·667	14·277	14·436	57733	57225	62908	61915	62571
13	14·696	14·049	15·417	14·597	15·900	62613	58608	69806	61521	68538
14	14·998	14·194	15·358	14·856	15·479	64755	62490	70969	63468	69769
15	15·049	13·882	14·983	15·709	13·604	63755	59853	61337	66659	58472
16	14·741	13.813	15·915	14·973	13·886	63575	61461	72918	65740	57132
17	13·807	15·556	14·427	13·728	14·737	65708	81598	61857	57883	65132
18	14·621	14·669	14·644	15·482	15·810	62717	66578	64235	66542	67407
19	14·253	12·960	15·808	14·583	13·952	64339	57653	70663	58606	61363
20	15·114	13·715	16·666	13·062	15·977	67377	65127	76531	55649	76978
21	13·876	13·416	13·578	14·430	14·414	64660	57912	63122	60245	66571
22	16·194	13·675	14·467	16·092	14·484	71764	60294	62722	70957	63758
23	14·382	15·321	16·962	15·503	13·848	63141	64333	69898	67170	59253
24		14·619	14·842	14·529	14·371		62127	63469	63548	61352
25			14·016	14·398	14·115			63875	64010	60505
26				15·818	13.922				72447	61659
27					16·144					92802
Mittel	14·846	14·826	14·841	14·849	14·848	65498	65485	65500	65471	65494

Tägliche Schwankung der verticalen Intensität. (Max. — Min.)

Petersburg.					
Tag	$T=24$	25	26	27	28
$n=0$	29577	37020	29281	39484	28077
1	35819	47931	28093	48372	31828
2	36352	45235	27670	45628	42670
3	30371	42178	27714	32043	43233
4	36742	39000	37265	32731	36517
5	36028	35238	30153	25957	29264
6	38038	45020	28592	29957	45011
7	42764	37723	33443	37213	37341
8	40292	37274	48412	34085	35681
9	35769	42545	44567	32798	34879
10	39184	38921	33826	39234	33144
11	35116	37911	30408	40194	31396
12	25886	27843	30704	32330	34341
13	32981	27647	40296	29968	41462
14	31991	34461	36704	33160	36110
15	35981	31158	33776	33426	27582
16	34896	27970	46337	36685	29211
17	28283	34794	31643	28871	33764
18	33226	32529	34917	36839	37522
19	36302	30386	37917	36258	33000
20	38302	30853	45939	26151	46275
21	35057	25804	31877	30419	36578
22	42623	30127	30299	44409	30659
23	33802	35870	45276	37839	34033
24		31396	32125	30011	28989
25			35000	34085	30374
26				41755	32934
27					43633
Mittel	35224	35473	35086	35182	35199

Für Wien. . . . . $A_I = 0·1483 + 0·0716 (T_I - 25) - 0·0340 (T_I - 25)^2$
„ Kremsmst. $A_{II} = 0·2385 + ·1101 (T_{II} - 25) - 0·0498 (T_{II} - 25)^2$

und daraus als wahrscheinlichsten Werth von T:

$$T_I = 26·05 \text{ und } T_{II} = 26·10 \text{ Tage.}$$

Der Werth von A, welcher den Perioden T_I und T_{II} entspricht, ergibt sich zu:

$$A_I = 0'21 \text{ und } A_{II} = 0'30.$$

Eigentlich ergibt die Gleichung für $A_I = 0·186$ Mm., da alle Zahlen bei Wien in Millimetern ausgedrückte Ordinaten bedeuten. Da 1 Mm. = 1·127 beträgt, so folgt daraus der früher angegebene Werth in Minuten.

Die vorhergehenden Tabellen II enthalten die für Pawlowsk berechneten Mittelwerthe, aus welchen ich folgende Gleichungen abgeleitet habe.

Für die Declination:

24 Tage	$y = 14'846 + 0'4404 \sin (349°22'50'' + nx)$
25 „	$y = 14·826 + 0·9627 \sin (8\ 51\ 10 + nx)$
26 „	$y = 14·841 + 0·5491 \sin (226\ 49\ 1 + nx)$
27 „	$y = 14·849 + 0·9822 \sin (280\ 49\ 30 + nx)$
28 „	$y = 14·848 + 0·3100 \sin (1\ 49\ 31 + nx)$

Für die Horizontal-Intensität:

24 Tage	$y = 65498 + 2682 \sin (355°\ 3'\ 15'' + nx)$
25 „	$y = 65485 + 2873 \sin (353\ 25\ 26 + nx)$
26 „	$y = 65500 + 3295 \sin (254\ 30\ 10 + nx)$
27 „	$y = 95471 + 4278 \sin (297\ 15\ 10 + nx)$
28 „	$y = 65494 + 2080 \sin (88\ 7\ 35 + nx)$

Für die Vertical-Intensität:

24 Tage	$y = 35224 + 1724 \sin (13°37'23'' + nx)$
25 „	$y = 35473 + 6173 \sin (22\ 37\ 20 + nx)$
26 „	$y = 35086 + 3239 \sin (240\ 9\ 23 + nx)$
27 „	$y = 35182 + 2393 \sin (88\ 45\ 32 + nx)$
28 „	$y = 35199 + 1288 \sin (30\ 24\ 44 + nx)$

Die hieraus sich ergebenden Gleichungen zur Bestimmung der Constanten α, β und γ sind:

bei der Declination	Horizontal-Intens.	verticalen Intens.
$0 \cdot 4404 = \alpha - \beta + \gamma$	$2682 = \alpha - \beta + \gamma$	$1724 = \alpha - \beta + \gamma$
$0 \cdot 9627 = \alpha$	$2873 = \alpha$	$6173 = \alpha$
$0 \cdot 5491 = \alpha + \beta + \gamma$	$3295 = \alpha + \beta + \gamma$	$3239 = \alpha + \beta + \gamma$
$0 \cdot 9822 = \alpha + 2\beta + 4\gamma$	$4278 = \alpha + 2\beta + 4\gamma$	$2393 = \alpha + 2\beta + 4\gamma$
$0 \cdot 3100 = \alpha + 3\beta + 9\gamma$	$2080 = \alpha + 3\beta + 9\gamma$	$1288 = \alpha + 3\beta + 9\gamma$

Woraus sich folgende Gleichungen für die Amplitude A ergeben:

Declination.. $A_1 = 0 \cdot 651 + 0 \cdot 1955(T_1 - 25) - 0 \cdot 1098(T_1 - 22)^2$
Horiz. Intens. $A_2 = 3323 + 622(T_2 - 25) - 301(T_2 - 25)^2$
Vert. Intens.. $A_3 = 4072 + 823(T_3 - 25) - 644(T_3 - 25)^2$

Diese Amplituden werden ein Maximum für die Werthe:

$$T_1 = 25 \cdot 89,\ T_2 = 26 \cdot 03 \text{ und } T_3 = 25 \cdot 64 \text{ Tage.}$$

Die Maximalamplitude aber beträgt:

$$A_1 = 0 \cdot 67\ A_2 = 3645 \text{ und } A_3 = 3693.$$

Die Zahlen bei der Horizontal- und Vertical-Intensität sind Einheiten der achten Decimale. (C. G. S.)

Im Nachfolgenden stelle ich die erhaltenen Resultate für die Periode zusammen und will sie mit den früher berechneten vergleichen. Es ergab

die tägl. Schwankung der Declination zu	Wien ...	$T = 26 \cdot 05$
„ „ „ „ „ „	Kremsm.	$T = 26 \cdot 10$
„ „ „ „ „ „	Pawlowsk	$T = 25 \cdot 89$
„ „ „ „ Hor. Intens. „	„	$T = 26 \cdot 03$
„ „ „ „ Vert. Intens. „	„	$T = 25 \cdot 64$

Das Mittel $T = 25 \cdot 94$ Tage differirt von jenem, welches ich aus den Störungen in der früher citirten Abhandlung abgeleitet habe ($T = 26 \cdot 0$) nur um $0 \cdot 06$ Tage; das allgemeine Mittel aller von mir berechneten Werthe beträgt $T = 25 \cdot 96$ Tage, so dass

wir wohl berechtigt sind, von einer 26tägigen Periode der erdmagnetischen Elemente zu sprechen.

Der von Hornstein aus den erdmagnetischen Elementen berechnete Werth von $T = 26 \cdot 34$ Tagen ist entschieden zu hoch, auch stimmen bei ihm die einzelnen Werthe bei weitem nicht so gut überein, wie die vorhin angeführten. Es kann dies nicht befremden, wenn man berücksichtigt, dass Hornstein Daten von nur einem Jahre verwendet hatte, und dass diese Daten absolute Werthe waren, die immer von den Beobachtungsfehlern der absoluten Messungen abhängen. — Dass Herr Dr. Müller aus den Störungen in Pawlowsk einen etwas kleineren Werth findet, dürfte seine Erklärung in dem geringeren Material (nur ein Jahr) finden, das er den Berechnungen zu Grunde legte. Der von Broun ermittelte Werth von 25·89 Tage differirt gegen den meinigen nur um 0·07 Tage; dieser Forscher hat aber ein ziemlich reichhaltiges Material verwendet.

Zum Schlusse gebe ich noch eine vollständige Zusammenstellung aller bisher aus den magnetischen Messungen abgeleiteten Werthe der 26tägigen Periode.

Broun: aus Beobachtungen in Makerstown 1844, 1845 . .	25·92 [1]
Broun: aus Beobachtungen in Greenwich 1850—1851, 1868—1870	25·86
Hornstein: aus der Declination in Prag 1870	26·69
„ „ „ „ „ Wien „	26·39
„ „ „ Inclination in Prag „	26·03
„ „ Beobachtungen in Petersburg 1870 . . .	26·24
Müller: aus den Störungen aller Elemente zu Pawlowsk vom 1. Aug. 1882— 31. Aug. 1883.	
Aus den westlichen Störungen der Declination . . .	25·87
„ „ östlichen „ „ „ . . .	25·47
„ „ Gesammtstörungen „ „ . . .	25·66
„ „ Störungen der horizontalen Intens. . . .	25·79
„ „ „ „ verticalen „ . . .	25·86
Mittel$_{I}$ =	25·98

1 Die Werthe Broun's und Hornstein's sind aus der Abhandlung des Letzteren: „Über die Abhängigkeit der täglichen Variationen des Barometerstandes von der Rotation der Sonne". Sitzb. Bd. 67, pag. 414; jene Müllers aus der vorhin citirten Abhandlung desselben.

Liznar: aus den Sörungen der Declination in Wien 1. Juli 1882 — 31 December 1883, und zwar:

Aus den westlichen Störungen		25·95
„ „ östlichen „		26·05
Aus der täglichen Schwankung der Declination in Wien	1882—84..	26·05
Aus der täglichen Schwankung der Declination in Kremsmünster		26·10
Aus der täglichen Schwankung der Declination in Pawlowsk	1878—84..	25·89
Aus der täglichen Schwankung der Horizontal-Intensität in Pawlowsk....		26·03
Aus der täglichen Schwankung der Vertical-Intensität in Pawlowsk......		25·64
		$\text{Mittel}_{II} = 25{\cdot}96$

Mittel_I ist aus den Resultaten von Broun, Hornstein und Müller, Mittel_{II} aus meinen eigenen gerechnet. Der wahrscheinliche Fehler des ersten Mittels beträgt 0·07 Tage, während derselbe für das zweite Mittel 0·04 Tage ist; der wahrscheinliche Fehler des Gesammtmittels

$$T = 25{\cdot}97$$

ist ebenfalls 0·04 Tage.

Wird die 26tägige Periode der erdmagnetischen Elemente durch die Rotation der Sonne bedingt, was mehr als wahrscheinlich ist, so dürfen wir für die synodische Rotationsdauer derselben den Betrag von 26·0 Tagen als den der Wahrheit zunächst stehenden betrachten.

Über die volumetrische Bestimmung des Mangans.

Von Rud. Schöffel und Ed. Donath.

(Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Bergakademie in Leoben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. November 1886.)

Der Bestimmung des Mangans, einer der häufigsten analytischen Aufgaben der Technik, ist schon seit längerer Zeit besondere Aufmerksamkeit gewidmet gewesen.

Unter den volumetrischen, zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Methoden sind insbesondere diejenigen, welche auf der Wechselwirkung zwischen einem Manganoxydulsalz und Permanganat beruhen, namentlich in letzterer Zeit studirt und angewendet worden.

Guyard[1] wendete diese Reaction zuerst zur Titrirung des Mangans an; seine Angaben wurden später durch Habich[2] im Fresenius'schen Laboratorium bestätigt, und viel später haben Morawski und Stingl[3] auf dieselbe Reaction unter Beiziehung eines Baryumsalzes eine volumetrische Methode basirt. Am gründlichsten ist einige Jahre nachher von Volhard[4] die Bestimmung des Mangans mit Permanganat studirt worden. Volhard wies bekanntlich nach, dass alle früheren Modificationen dieser Mangantitrirung unrichtige Resultate ergaben, indem das dabei gebildete Mangansuperoxyd infolge seines stark saueren Charakters stets bestimmte Mengen von Manganoxydul in Form einer salzartigen Verbindung herausfällt, die sich infolge ihrer Unlöslichkeit der weiteren oxydirenden Einwirkung des Permanganates entziehen. Er zeigte ferner, dass nur bei

---

[1] Guyard, Bulletin de la soc. chim. de Paris (2) 1·88.
[2] Habich, Zeitschrift für analyt. Chem. 3·479.
[3] Morawski und Stingl, Journ. f. pract. Chem. (2) 18·96.
[4] Volhard, Ann. d. Chem. 198, Bd. 318.

Gegenwart gewisser Basen, namentlich des von ihm hiezu verwendeten Zinkoxydes sämmtliches Mangan als Mangansuperoxyd gefällt wird, entsprechend der Gleichung:

$$3\,MnO + Mn_2O_7 = 5\,MnO_2.$$

Obzwar Volhard's Methode zur Zeit ihrer Veröffentlichung die genaueste der volumetrischen Bestimmungen war, so hat sie doch anfangs keine wesentliche Verbreitung in hüttenmännischen Laboratorien gefunden, und zwar theilweise desshalb, weil das von Volhard zur Auflösung der auf Mangan zu untersuchenden Substanzen, Roheisen, Stahl u. s. w. angegebene Verfahren ein etwas umständliches war. Später haben die Verfasser selbst[1] sowie Sarnström[2] ein auf Titration in alkalischer Lösung mit Chamäleon bezügliches Verfahren veröffentlicht. Da jedoch nach der von uns beschriebenen Methode bei hohen Mangangehalten etwas abweichende Resultate erhalten wurden, so haben wir schon vor $2^1/_2$ Jahren die Volhard'sche Titrirung abermals einer genauen Prüfung unterworfen. Zu diesem Zwecke haben wir untersucht, ob der aus dem Wirkungswerthe des Chamäleons gegen eine der zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Titersubstanzen durch Rechnung abgeleitete Titer gegen Mangan sich in völliger Übereinstimmung befindet mit dem empirisch mit einer Manganlösung von bekanntem Gehalt ermittelten, d. h. ob der theoretische Titer einer Chamäleonlösung identisch sei mit dem nach Volhard's Verfahren empirisch Gefundenen. Es ergab sich nun, dass dies nicht der Fall ist. Zur Titerstellung des Chamäleons verwendeten wir anfangs Clavierdraht, das bekannte Eisendoppelsalz und reinste, krystallisirte Oxalsäure. Bezüglich des Eisendoppelsalzes erhebt Volhard Bedenken gegen dessen Anwendung; dieselben sind vielleicht begründet, wenn es sich um das nach Mohr's Vorschrift erhaltene Salz handelt. Schlägt man aber zu seiner Darstellung das in Fresenius' Quant. Analyse 5. Auflage, 112, angegebene Verfahren ein, so erhält man bei einiger Sorgfalt ein vorzügliches, fast aus einzelnen

---

[1] Schöffel und Donath, Österr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen, 1883.

[2] Sarnström Jern. Cont. Ann. 1881, 7. Heft.

kleinen Krystallen bestehendes und zugleich haltbares Präparat.[1] Die Titerstellung mit Clavierdraht hat insoferne allerdings einen unbeträchtlichen Fehler, als man die Menge des in der abgewogenen Titersubstanz vorhandenen Nichteisens, die in Abzug gebracht werden muss, nicht genau kennt. Die Titerstellung mit Oxalsäure ist schon seit langem als gute bekannt, und in letzter Zeit wieder mehrfach empfohlen worden. Die Titerstellungen mit Oxalsäure, Clavierdraht und unserem Eisendoppelsalz ergaben folgende Resultate, sämmtlich auf Eisen bezogen.

1 CC. der Chamäleonlösung

mit Oxalsäure gestellt	= 0·005040 Fe.
„ „ „	= 0·005020 „
„ Clavierdraht gestellt	= 0·005018 „
„ „ „	= 0·005014 „
„ Eisendoppelsalz gestellt	= 0·005046 „
„ „ „	= 0·005040 „

Wie man sieht, zeigten die Resultate so befriedigende Übereinstimmung, dass wir von einer Titerstellung mit anderen Substanzen ganz absehen durften.

Aus diesem aus Eisendoppelsalz abgeleiteten Wirkungswerth des Chamäleons leitet sich nach den zwei Zersetzungsgleichungen

$$10\,FeO + Mn_2O_7 = 5\,Fe_2O_3 + 2\,MnO$$
$$3\,MnO + Mn_2O_7 = 5\,MnO_2$$

der Titer des Chamäleons gegen Mangan durch Multiplication mit dem Factor

$$\frac{3\,Mn}{10\,Fe} = 0\cdot2946 \text{ ab.}$$

Eine der später von uns benützten Chamäleonlösungen ergab bei drei übereinstimmenden Versuchen mit Eisendoppelsalz den Eisentiter 0·005082, somit war der theoretische (berechnete) Mangantiter = 0·001497.

---

[1] Wir haben uns vor $2^1/_2$ Jahren auf diese Weise ein Eisendoppelsalz dargestellt, das bei der Analyse genau die der Formel entsprechende Zusammensetzung zeigte, und noch bis heute sich völlig unverändert erhalten hat.

Mit dieser Chamäleonlösung nun wurde der Mangangehalt einer Mangansulfatlösung genau in der von Volhard beschriebenen Weise ermittelt. Der Mangangehalt dieser Lösung, welche aus zweifach umkrystallisirtem käuflichem Mangansulfat bereitet war, wurde andererseits zu wiederholten Malen durch Fällung mit Schwefelammonium als Schwefelmangan in bekannter Weise bestimmt. Es ergab sich der empirische Titer der Chamäleonlösung nach Volhard's Verfahren zu 0·0015560; 0·001540, welcher vom theoretisch berechneten Titer der Chamäleonlösung 0·001497, wie man sieht, nicht unerheblich abweicht. Da jedoch möglicherweise ob der Reinheit der angewendeten Mangansulfatlösung Bedenken obwalten konnten, so haben wir uns zunächst eine zuverlässig völlig reine Manganlösung sorgfältig auf folgende Weise bereitet:

Eine concentrirte Chamäleonlösung wurde mit Salzsäure zur völligen Trockne eingedampft, die Lösung des Abdampfrückstandes mit Salmiak und Schwefelammonium bei Kochhitze gefällt, das abgesetzte MnS abfiltrirt und bis zum völligen Verschwinden jeder Cl-Reaction ausgewaschen, sodann in verdünnter, heisser Schwefelsäure gelöst, und vom gelösten Schwefel abfiltrirt. Die Lösung wurde sodann mit Ammoniumcarbonat gefällt, das Mangancarbonat abermals abfiltrirt, ausgewaschen, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung anhaltend gekocht, wobei sich etwas durch Oxydation entstandenes Manganhydroxyd ausschied, und von letzterem abfiltrirt. Die erhaltene Lösung wurde auf ein grösseres Volum verdünnt, und in derselben der Mangangehalt nach folgenden Methoden bestimmt.

a) Durch Eindampfen eines bestimmten Volums und entsprechendes Erhitzen des Rückstandes als Mangansulfat.

b) Überführung des auf diese Weise erhaltenen Mangansulfates in Manganoxyduloxyd durch wiederholtes Befeuchten desselben mit Ammoncarbonat und nachheriges Glühen.

c) In bekannter Weise mit Schwefelammonnium als Schwefelmangan.

Die Bestimmung als Mangansulfat durch direktes, wenn auch noch so vorsichtiges Erhitzen des Abdampfrückstandes ergab keine ganz befriedigenden, völlig übereinstimmenden

Resultate, entsprechend den diesbezüglichen Angaben H. Roses,[1] und dürfte desshalb, wie Volhard angibt, nur bei Anwendung seines Gasofens ausführbar sein.

Die nach der zweiten Methode erhaltenen Resultate zeigten befriedigende Übereinstimmung; dieselbe erwies sich jedoch zeitraubender als das schliesslich eingeschlagene bekannte Verfahren, Fällung in der Kochhitze mit Schwefelammonium, Filtration des nach längerer Zeit völlig abgesetzten Niederschlages und schliesslich anhaltendes Glühen desselben im Wasserstoffstrom bei hoher Temperatur. Mittelst dieser nun zuverlässig völlig reinen Manganlösung wurde der Titer obengenannter Chamäleonlösung, der durch Stellung mit Eisendoppelsalz sich als 0·001497 ergab, ebenfalls empirisch nach Volhard bestimmt und hiebei zu 0·001551 und 0·001540 gefunden. Daraus ist nun zweifellos ersichtlich, dass beim Volhard'schen Verfahren ebenfalls nicht sämmtliches Mangan als Mangansuperoxyd herausgefällt wird, sondern doch noch, wenn auch weit geringere Mengen Manganoxydul in den Mangansuperoxydniederschlag eingehen, da das Manganoxydul jedenfalls als stärkere Basis als Zinkoxyd anzusehen ist.[2]

Es lag nun die Idee nahe, das Volhard'sche Verfahren in der Weise zu modificiren, dass man, statt wie bisher zu der Manganlösung Permanganat in kleinen Quantitäten bis zur eintretenden Rosafärbung einfliessen zu lassen, wobei das MnO-Salz im Überschuss ist, umgekehrt die Manganoxydullösung zu einer

---

[1] Rose, Analyt. Chemie, 6. Auflage, 2. Bd. 76.

[2] Die Neigung des Manganoxyduls, mit Mangansuperoxyd eine salzartige Verbindung von der Zusammensetzung MnO, 5MnO_2 zu bilden, ist zwar schon lange gekannt, wird aber namentlich durch folgende, von dem Assistenten des hiesigen Laboratoriums, H. R. Jeller, unter anderm gefundene Thatsache illustrirt. Fällt man eine ammoniakalisch gemachte Manganlösung mit Wasserstoffsuperoxyd und glüht den erhaltenen und ausgewaschenen Niederschlag bloss mittelst eines einfachen Bunsenbrenners, so behält er nahezu constant die obige Zusammensetzung MnO, 5 MnO_2; es scheint auch der Zusatz einer grösseren Menge eines gelösten Zinksalzes bei vorliegender Manganbestimmung desshalb nothwendig zu sein, damit das Zinkoxyd gewissermassen durch Massenwirkung die grössere Neigung des Manganoxyduls zur Bildung dieser salzartigen Verbindung überwinde.

überschüssigen heissen Chamäleonlösung zufügt, behufs Überführung des hiebei mitgefällten Manganoxyduls in MnO_2 die Flüssigkeit noch kurze Zeit im Kochen erhält und den Chamäleonüberschuss durch ein geeignetes Reactiv zurückmisst.

Von derselben Idee ging jedenfalls auch Meineke[1] aus, welcher einige Zeit, nachdem wir diese Versuche aufgenommen hatten, ein später noch zu besprechendes Verfahren der Manganbestimmung beschrieb, welches im Wesentlichen ebenfalls darin besteht, die Manganlösung, welche nach Volhard durch Zinkoxyd von Eisenoxyd geschieden war, in eine überschüssige Chamäleonlösung einfliessen zu lassen, und den Überschuss nach dem Abfiltriren des Niederschlages durch Asbest mit salzsaurer Antimonchlorürlösung zurückzumessen. Wir wollten von vorhinein jedoch dieses immerhin unangenehme und wieder Zeit erforderliche Abfiltriren durch Asbest umgehen und die Zurückmessung des Chamäleonüberschusses in der Flüssigkeit selbst, also in nahezu neutraler Lösung erfolgen lassen. Wir wendeten zum Zurücktitriren des Chamäleons in neutraler Lösung eine Reihe von Substanzen, darunter anfangs vorzugsweise unterschwefligsaures Natron an, bis wir zu einer Substanz gelangten, welche allen billigen Anforderungen der leichten Herstellbarkeit und Haltbarkeit entspricht, als welche sich zum Schluss die arsenige Säure erwies.

Lässt man in neutrale, heisse Chamäleonlösung, der man ein entsprechendes Quantum gelöstes Zinksulfat und etwas Zinkoxyd zusetzt, arsenige Säure einfliessen, so wird die Chamäleonlösung rasch entfärbt und der Process verläuft, wie eine grosse Reihe von Versuchen gezeigt hat, nach der Gleichung

$$3\,As_2O_3 + 2\,Mn_2O_7 = 3\,As_2O_5 + 4\,MnO_2\text{[2]}$$

---

[1] Meineke, Repert. f. analyt. Chem. 3, 337, sowie Fresenius' Zeitschrift für analyt. Chem. 1885, 430.

[2] Es sei hiebei bemerkt, dass die Oxydation der arsenigen Säure durch Chamäleon in saurer Lösung ganz ungleichmässig erfolgt, wie schon Kessler (Poggendorff's Ann. 118, 17) beobachtet hat; aber auch in alkalischer Lösung geht sie nicht so glatt und gleichmässig vor sich, als unter den oben angegebenen Verhältnissen, nämlich bei Gegenwart eines gelösten Zinksalzes und in völlig neutraler Lösung, die in diesem Falle durch den Zusatz etwas aufgeschlämmten Zinkoxydes bewirkt wird.

Thatsächlich haben wir nicht völlig genau die entsprechenden, aus dem Eisentiter der Chamäleonlösung berechneten Mengen arseniger Säure zur Entfärbung benöthigt, sondern stets ganz unerhebliche Mengen mehr; dies rührt zweifellos davon her, dass die angewendete arsenige Säure, trotzdem wir dieselbe vor der Anwendung umsublimirt und anhaltend getrocknet hatten, nicht völlig rein war. Es ist dies jedoch für die Anwendung der arsenigen Säure zum Zurücktitriren des Chamäleonüberschusses von keinem Belang, da es sich jedenfalls empfiehlt, den Wirkungswerth der Arsenigsäurelösung gegen Chamäleon nicht aus ihrem Gehalt an arseniger Säure, sondern versuchsmässig festzustellen, wobei stets völlig übereinstimmende Resultate erzielt werden. Die Titerstellung der arsenigen Säure erfolgt in folgender Weise: In einem geräumigen Kolben bringt man ungefähr 300 CC. Wasser zum Kochen, setzt sodann 30—50 CC. einer gesättigten, eigens präparirten Zinksulfatlösung, weiters etwas aufgeschlämmtes Zinkoxyd und schliesslich mittelst einer Vollpipette ein bestimmtes Volum der Chamäleonlösung dazu, und lässt nun aus einer Bürette zuletzt tropfenweise die Lösung der arsenigen Säure in die heisse Flüssigkeit so lange einfliessen, bis die über dem sich sehr rasch absetzenden Niederschlag stehende Flüssigkeit sich als vollkommen farblos erweist. Die Arsenigsäurelösung erzielt man einfach durch Auflösen von umsublimirter, käuflicher arseniger Säure in destillirtem Wasser unter Erwärmen, zweckmässig nimmt man hierbei 1·5—1·8 Grm. arseniger Säure für 1 Liter Wasser, in welchem Falle 1 CC. dieser Lösung ca. 0·53—0·63 CC. Chamäleonlösung von dem Eisentiter 0·00500 entspricht. Bezüglich der Darstellung des zu allen diesen Operationen nothwendigen aufgeschlämmten Zinkoxyds und der Zinksulfatlösung muss Folgendes bemerkt werden.

Volhard und Diejenigen, welche seine Methode angewendet haben, schreiben einfach zur Darstellung des Zinkoxyds vor, es in der Muffel zur völligen Verbrennung der organischen Substanzen zu glühen. Das auf diese Weise von uns präparirte Zinkoxyd erwies sich jedoch für Mangantitrirungen nach unserem Verfahren nicht brauchbar, da es im Wasser aufgeschlämmt in der Kochhitze noch immer Chamäleonlösung reducirte. Es ist daher nothwendig, das ausgeglühte Zinkoxyd noch immer mit einem gewissen

Überschuss von Chamäleonlösung anhaltend durch $^1/_2{}^h$ zu kochen, und sodann durch Decantation mit destillirtem Wasser vollends auszuwaschen. Auf diese Weise wird allerdings dem Zinkoxyd etwas Mangansuperoxyd beigemischt, welches aber für die Verwendung desselben ohne Nachtheil ist. Trägt man solches Zinkoxyd, wie es bei Titrirungen der Fall sein könnte, in sehr verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur ein, so erfolgt nicht die geringste Lösung des vorhandenen Mangansuperoxydes, wie wir uns durch Versuche überzeugt haben. Stärker saure Lösungen müssen allerdings vor dem Zusatze von Zinkoxyd mit Natriumcarbonat[1] neutralisirt werden. Ebenso genügt es nicht, da das käufliche Zinksulfat neben Eisen immer noch etwas Mangan enthält, die zu verwendende Zinksulfatlösung einfach durch Kochen mit Chamäleonlösung zu oxydiren. Man muss zur Darstellung einer brauchbaren Zinksulfatlösung dieselbe mit etwas ZnO versetzen, bis zur bleibenden kaum merklichen Rosafärbung, mit Chamäleon kochen und nach der später von selbst erfolgten Zersetzung des kleinen Chamäleonüberschusses die Flüssigkeit klar abgiessen.[2] Wir haben nun zunächst zur Untersuchung unseres Verfahrens ebenfalls den empirischen Titer der fraglichen Chamäleonlösung gegen die, wie oben berichtet, bereitete reine Manganlösung bestimmt.

In einem geräumigen Kolben wurden 200—300 CC. Wassers mit 30 CC. gesättigter Zinksulfatlösung zum Kochen gebracht, sodann etwas aufgeschlämmtes Zinkoxyd und aus einer Vollpipette ein bestimmtes Volum der Chamäleonlösung zugefügt, und zu dieser heissen Flüssigkeit die besagte Manganlösung langsam einfliessen gelassen. Die Menge der Chamäleonlösung war so gewählt, dass nach dem Zusatz der Manganlösung die Flüssigkeit noch stark roth gefärbt war. Dieselbe wurde nun wieder bis

---

[1] Die hiezu zu verwendende Lösung muss ebenfalls mit Chamäleon bis zur bleibenden ganz schwachen Rosafärbung gekocht und nach der bald erfolgten Zersetzung des kleinen Chamäleonüberschusses durch Asbest filtrirt werden.

[2] Wendet man zur Darstellung der für die Mangantitrirungen nöthigen Zinklösung eine bei gewöhnlicher Temperatur nahezu gesättigte Lösung des käuflichen Zinkvitriols an, so enthalten 30 CC. derselben gewiss mindestens 25 Grm. Zinksulfat gelöst.

zum Kochen erhitzt und sofort mit der Lösung der arsenigen Säure bis zum völligen Verschwinden der Rosafärbung zurücktitrirt. Die Versuche ergaben folgende Resultate:

1 CC. Chamäleonlösung = 0·001509 Mangan.
= 0·001501 „
= 0·001503 „
= 0·001504 „
= 0·001505 „

Wie man sieht, stimmt der empirisch gefundene Mangantiter der Chamäleonlösung mit dem theoretischen nahezu überein, zeigt sich jedoch noch immer um ein Unbeträchtliches grösser.

Bei den weiteren, entsprechend modificirten Versuchen ergab sich, dass man die völlige Übereinstimmung zwischen dem theoretischen und empirischen Chamäleontiter erreicht, wenn man den anfänglichen Zusatz von überschüssigem Zinkoxyd weglässt und erst unmittelbar vor dem Zurücktitriren des Chamäleonüberschusses mit arseniger Säure etwas Zinkoxyd hinzufügt.

Es lässt sich dies wohl darauf zurückführen, dass in völlig neutraler Lösung, wie dies bei anfänglichem Zusatz von überschüssigem Zinkoxyd der Fall ist, die Neigung des Manganoxyduls mit dem Mangansuperoxyd mitzufallen eine grössere ist, als in einer, wenn auch schwach sauren Lösung. In Übereinstimmung damit stehen die diesbezüglichen Erfahrungen Meineke's, welcher ebenfalls fand, dass ein grosser Überschuss von (aufgeschlämmtem) Zinkoxyd die Resultate beeinflussen, nicht aber oder nur unbedeutend das Vorhandensein gefällten Eisenoxydes.

Die Resultate der in letzterer Weise vorgenommenen Titerstellungen waren folgende:

1 CC. Chamäleonlösung = 0·0014982 Mangan.
= 0·0014976 „
= 0·0014984 „
= 0·0014978 „

demnach mit dem theoretischen Titer völlig übereinstimmend. Als wir jedoch unter diesen Bedingungen und bei gleichzeitigem Zusatz verschiedener Mengen von Eisenchloridlösung (um unter gleichen Umständen wie in der Praxis zu arbeiten) eine weitere Reihe von Titerbestimmungen vornahmen, beobachteten wir, dass

die Trennung des eisenoxydhaltigen Niederschlages von der Flüssigkeit nicht so rasch erfolgt, und infolge dessen die Zurücktitrirung des Chamäleonüberschusses mit arseniger Säure nicht so schnell auszuführen war, wie bei anfänglichem Zusatz von etwas überschüssigem Zinkoxyd. Infolge dessen ist für die praktische Ausführung der Manganbestimmung ersteres Verfahren zu empfehlen, und dabei der auf gleiche Weise empirisch gefundene Chamäleontiter in Rechnung zu bringen.

Wir haben nun weiters einige kleine Modificationen in dem Volhard'schen Verfahren angebracht. Die vom Verfasser vorgeschlagene Lösung der Probesubstanzen, die, wie schon Eingangs gesagt, mit dazu beitrug, dass sich die Volhard'sche Methode in der Praxis weniger, als man annehmen durfte, eingebürgert hat, haben wir ebenso wie andere aufgegeben. Volhard fällt schliesslich die eisenoxyd- und manganhaltende Lösung mit Zinkoxyd, füllt auf ein bestimmtes Volum und verwendet einen Theil der vom Niederschlage abfiltrirten, also eisenfreien Flüssigkeit zur Titrirung. Es ist jedoch zeitkürzender, wenn man von vornherein nur einen bestimmten Theil der Probelösung nimmt, mit aufgeschlämmtem Zinkoxyd gerade bis zum Ausfallen des Eisenoxydes versetzt und sammt dem Eisenoxydniederschlag in die überschüssige Chamäleonlösung einfliessen lässt, wodurch die Resultate in keiner Weise beeinträchtigt werden.

Die Bestimmung des Mangans in den speciell vorkommenden Fällen wird nun auf die folgende Weise ausgeführt. Von Ferromangan, Spiegeleisen, Roheisen werden 1—2 Grm. in Form von Bohrspähnen im Kölbchen durch Kochen mit Salzsäure gelöst, nach dem Erkalten und entsprechenden Verdünnen durch Papier filtrirt, und dann nach Zusatz einer mehr wie ausreichenden Menge von Kaliumchlorat gekocht, bis zum völligen Verschwinden des Chlorgeruches. Die Lösung muss nun alles Eisen als Eisenoxyd enthalten, wovon man sich aber jedenfalls durch eine Tüpfelprobe mit Ferridcyankaliumlösung zu überzeugen hat, ist aber auch auf diese Weise sicher frei von allen kohlenstoffhältigen, Chamäleon reducirenden Substanzen.

Die Lösung wird nun auf ein bestimmtes Volum (in der Regel 200—300 CC.) gebracht, ein aliquoter Theil derselben abpipettirt, in einem Becherglas mit Natriumcarbonat bis zum Eintritt

der Farbenwandlung neutralisirt, und sodann mit einem kleinen Überschuss des aufgeschlämmten, präparirten Zinkoxydes versetzt. Inzwischen hat man in einem Kolben ein Volum von 200—300 CC. destillirten Wassers nebst circa 30 CC. der gesättigten Zinksulfatlösung zum Kochen gebracht und hierauf ein bestimmtes Volum Chamäleonlösung mittelst einer Vollpipette zugefügt. In diese nahezu kochend heisse Chamäleonlösung spült man nun den Inhalt des Becherglases hinein, bringt den Kolbeninhalt wieder zum Kochen und titrirt nun mittelst der Lösung der arsenigen Säure den Überschuss des Chamäleons zurück.

Zieht man nun die der verbrauchten Menge arsenigen Säure äquivalente Menge Chamäleon von dem anfangs hinzugefügten Volum Chamäleonlösung ab, so ergibt der Rest multiplicirt mit dem Titer die Anzahl Milligramme Mangan in dem angewendeten Theil der Lösung. Hiebei ist der empirisch unter gleichen Umständen festgestellte Titer der Chamäleonlösung in Rechnung zu bringen. Will man den aus dem Eisentiter gerechneten theoretischen Titer verwenden, so wird die Probelösung mit Natriumcarbonat neutralisirt, schliesslich mit Zinkoxyd das Eisenoxyd gerade herausgefällt, und die keinen nennenswerthen Zinkoxydüberschuss enthaltende Flüssigkeit in die heisse, mit Zinksulfat versetzte Chamäleonlösung hineingespült, zum Kochen gebracht, und nun nach Zusatz eines kleinen Quantums von Zinkoxyd mit arseniger Säure zurücktitrirt, wobei allerdings die Titration aus dem oben angeführten Grunde etwas mehr Zeit erfordert.

Die Abweichung der beiden Titer ist jedoch, wie vorher ersichtlich gewesen, so gering, dass man nur bei hochprocentigen Ferromanganen oder Manganerzen überhaupt Differenzen in den Resultaten wahrnimmt. Bei Manganerzen, welche in der Regel mehr als 40% Mangan enthalten, nimmt man eine Einwage von etwa $^1/_2$ Grm. Nachdem diese Erze gewöhnlich durch Salzsäure nicht vollständig zersetzt werden, so wird der Rückstand hiebei für sich mit kohlensauren Natronkali aufgeschlossen, die Lösung der Schmelze mit Salzsäure übersättigt, und nach vollständiger Auflösung des braunen Rückstandes mit der erst erhaltenen salzsauren Lösung vereinigt und wie vorher titrirt. Es unterliegt keinem Anstand, auch direct das abgewogene Erz aufzuschliessen.

Zum Schlusse seien noch einige Erfahrungen über das von Meineke vorgeschlagene Verfahren der Manganbestimmung mitgetheilt. Dasselbe zeichnet sich dadurch aus, dass alle Operationen bei gewöhnlicher Temperatur erfolgen. Wir erhielten auch nach demselben völlige Übereinstimmung des theoretischen mit dem empirischen Chamäleontiter, soferne wir die Filtration der chamäleonhaltigen Flüssigkeiten, wie Meineke anfangs angegeben, über Asbest vornahmen. Bei Anwendung der jüngst von Meineke vorgeschlagenen Faltenfiltern ergaben sich für die technische Anwendung allerdings unwesentliche, aber immerhin wahrnehmbare Abweichungen der Resultate. Das Filtriren der chamäleonhaltigen Flüssigkeit, Abmessen der Antimonchlorürlösung nebst dem entsprechenden Quantum Salzsäure, Hinzufügen des abfiltrirten Theils der Probelösung und Zurücktitrirung des Antimonchlorürüberschusses mit Chamäleon erfordern aber immerhin mehr Zeit, als das nach unserem Verfahren nothwendige unmittelbare Zurücktitriren des Chamäleonüberschusses mit arseniger Säure. Auch ist im letzten Falle das Ende der Zurücktitrirung, die völlige Entfärbung, da sie allmählig erfolgt, viel bequemer zu erkennen, als der momentane Eintritt der Färbung beim Titriren der stark salzsauren Antimonchlorürlösung.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIV. Band. V. Heft.

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

XXV. SITZUNG VOM 2. DECEMBER 1886.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Dr. Constantin Freiherr v. Ettingshausen übersendet eine in seinem Institute ausgearbeitete Abhandlung: „Über regressive Formerscheinungen bei *Quercus sessiliflora* Sm.", von Herrn Franz Krašan, Professor am II. Staatsgymnasium in Graz.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine fernere Abhandlung seiner arithmetischen Untersuchungen, betitelt: „Über Primzahlen".

Herr Prof. Dr. K. Olszewski in Krakau übersendet eine vorläufige Mittheilung über eine Beobachtung, welche er bei Bestimmung des Siedepunktes des reinen Ozons (—106°) und der Erstarrungstemperatur des Aethylens (—169°) gemacht hat.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Beiträge zur Anatomie der Nyctagineen. I. Zur Kenntniss des Blütenbaues und der Fruchtentwicklung einiger Nyctagineen (*Mirabilis Jalapa* L. und *Longiflora* L., *Oxybaphus nyctagineus* Sweet)", von Herrn A. Heimerl in Wien.
2. „Über einige Reihen", von Herrn Dr. Max Mandl in Wien.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Claus überreicht eine Mittheilung: „Über *Lernaeascus nematoxys*, eine seither unbekannt gebliebene Lernaee".

Ferner überreicht Herr Hofrath Claus eine Abhandlung von Herrn Dr. J. H. List in Graz: „Zur Herkunft des Periblastes bei Knochenfischen (Labriden)".

Herr Dr. Moriz Kronfeld in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über den Blüthenstand der Rohrkolben."

Herr Dr. Richard R. v. Wettstein überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Fungi novi Austriaci", Ser. I.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Weyr, E., Die Elemente der projectivischen Geometrie. II. Heft. Theorie der Curven zweiter Ordnung und zweiter Classe. (Mit 10 Holzschnitten.) Wien, 1887: 8°.

Wachsmuth, G. F., Die Diphtheritis-Heilmethode. Illustrirt durch die Statistik der Diphtherie für Berlin nach amtlichen Quellen. (Zweite Auflage.) Berlin, 1886; 8°.

Über hyperelliptische Curven.

(Zweite Mittheilung.)

Von Dr. **Karl Bobek,**

Privatdocent für Mathematik an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. October 1886.)

In der Sitzung am 18. März d. J. hatte ich die Ehre, der hohen Akademie einen neuen Satz über hyperelliptische Curven vorzulegen, durch dessen Benützung es ermöglicht wird, die Gleichung einer allgemeinen hyperelliptischen Curve vom Geschlechte p und der Ordnung $p+3$ aufzustellen. Es sei mir erlaubt, im Folgenden das vollständige System der zu einer solchen Curve adjungirten Curven der p^{ten} Ordnung anzugeben.

1. Die Gleichung der hyperelliptischen Curve $(p+3)^{\text{ter}}$ Ordnung vom Geschlechte p hatte die Form:

$$\Phi \equiv \Delta \sum_{1}^{p}{}_{i} \frac{\Theta_i^2}{A_i} + \Delta \sum_{1}^{p}{}_{i,i'} \frac{\Theta_i \Theta_{i'}}{A_i A_{i'}} S_{i,i'} = 0 \qquad 1)$$

$$\Delta = A_1 A_2 A_3 \ldots \ldots A_p,$$

wobei $\sum_{1}^{p}{}_{i,i'}$ die Summe über alle Combinationen ohne Wiederholung zu Zweien der Zahlen $1, 2, \ldots p$ bedeutet, Θ_i quadratische, A_i, $S_{i,i'}$ lineare Ausdrücke der Coordinaten sind. Und zwar sind die $A_i = 0$ Tangenten eines festen Kegelschnittes $\mathfrak{K}$, und $S_{i,i'} = 0$ die Berührungssehnen der Tangenten $A_i = 0$, $A_{i'} = 0$ für $\mathfrak{K}$.

Es ist, wenn $A_h = 0$, $A_k = 0$, $S_{hk} = 0$ zwei der Tangenten und ihre Berührungssehne sind

$$A_i = A_h \mu_{ik}^2 + S_{hk} \mu_{ik} \mu_{ih} + A_k^2 \mu_{ih}^2,$$

und die Gleichung des Kegelschnittes $\mathfrak{K}$ wird

$$\mathfrak{K} \equiv \rho[S_{hk}^2 - 4A_hA_k] = 0 \qquad (2)$$

wo ρ eine Constante ist. Ebenso ist auch

$$\mathfrak{K} \equiv \rho(\mu_{ik}\mu_{i'h} - \mu_{i'k}\mu_{ih})^2[S_{i,i'}^2 - 4A_iA_{i'}],$$

wenn die Tangenten $A_i = 0$, $A_{i'} = 0$ und ihre Berührungssehne $S_{i,i'} = 0$ benützt werden.

Die linke Seite Φ der Gleichung 1) ergab sich als ein Theil des Eliminationsresultates von $\frac{\mu_{oh}}{\mu_{ok}}$ aus den beiden Gleichungen

$$\varphi_0 \equiv \frac{\Delta}{A_hA_k}\sum_1^p{}_i \frac{\Theta_i}{A_i}[\mu_{ok}\mu_{ik}A_h - \mu_{oh}\mu_{ih}A_k] = 0$$

$$A_0 \equiv A_h\mu_{ok}^2 + S_{hk}\mu_{ok}\mu_{oh} + A_k\mu_{oh}^2 = 0,$$

wobei h, k irgend zwei der Zahlen $1, 2, \ldots p$ waren. Der andere Theil war $\frac{\Delta}{A_hA_k}$, indem $A_0 = 0$ die Curve p^{ter} Ordnung $\varphi_0 = 0$ in $p-2$ Punkten auf den Geraden $A_i = 0$ $(i \neq h, k)$ trifft und nur das letzte Punktepaar auf $\Phi = 0$ liegt. Es lässt sich nun leicht ein Kegelschnitt angeben, der, vom Parameter $\frac{\mu_{oh}}{\mu_{ok}}$ abhängend, das Punktepaar auf $A_0 = 0$ ausschneidet, welches auf $\Phi = 0$ liegt.

Beachtet man nämlich die Identität

$$\mu_{ik}\mu_{ih}A_0 - \mu_{ok}\mu_{oh}A_i \equiv (\mu_{ok}\mu_{ih} - \mu_{ik}\mu_{oh})[\mu_{ok}\mu_{ik}A_h - \mu_{oh}\mu_{ik}A_k],$$

so wird

$$\varphi_0 = \frac{\Delta}{A_hA_k}\sum_1^p{}_i \frac{\Theta_i\mu_{ok}\mu_{oh}}{\mu_{ik}\mu_{oh} - \mu_{ih}\mu_{ok}} - A_0\frac{\Delta}{A_hA_k}\sum_1^p{}_i \frac{\Theta_i\mu_{ik}\mu_{ih}}{A_i(\mu_{ik}\mu_{oh} - \mu_{ik}\mu_{ok})},$$

d. h. durch die Schnittpunkte von $\varphi_0 = 0$ und $A_0 = 0$ geht der Kegelschnitt

$$\sum_1^p{}_i \frac{\Theta_i\mu_{ok}\mu_{oh}}{\mu_{ik}\mu_{oh} - \mu_{ih}\mu_{ok}} = 0.$$

Bei variablem $\frac{\mu_{oh}}{\mu_{ok}}$ erzeugt derselbe mit $A_0 = 0$ die $\Phi = 0$. Das Eliminationsresultat von $\frac{\mu_{oh}}{\mu_{ok}}$ aus der Gleichung des Kegel-

schnittes und aus $A_0 = 0$ wird auch blos von der $(p+3)^{\text{ten}}$ Ordnung.

Der besseren Übersicht halber führen wir für das Folgende einen anderen Parameter ein, indem wir

$$A_i = T_0 + S\lambda_i + T_1\lambda_i^2$$

setzen, wodurch

$$\mu_{ik} = \frac{\lambda_i - \lambda_k}{\lambda_h - \lambda_k} \qquad \mu_{ik} = \frac{\lambda_i - \lambda_h}{\lambda_k - \lambda_h}$$

$$\mathfrak{R} \equiv \rho(\lambda_h - \lambda_k)^2 (S^2 - 4T_0 T_1) \tag{2}$$

wird. Hiedurch übergeht die Gleichung des obigen Kegelschnittes in:

$$\sum_1^p{}_i \frac{\Theta_i(\lambda_0 - \lambda_k)(\lambda_0 - \lambda_h)}{(\lambda_h - \lambda_k)(\lambda_0 - \lambda_i)} = 0,$$

oder wenn wir λ statt λ_0 schreiben und die linke Seite der Gleichung als ganze Function von λ ansetzen, ergibt sich:

Eliminirt man λ aus den beiden Gleichungen:

$$A \equiv T_0 + S\lambda + T_1\lambda^2 = 0 \tag{3}$$

$$\Theta = \prod_1^p{}_k (\lambda - \lambda_k) \cdot \sum_1^p{}_i \frac{\Theta_i}{\lambda - \lambda_i} = 0 \tag{4}$$

und setzt das Resultat gleich Null, so erhält man die Gleichung einer hyperelliptischen Curve von der Ordnung $p+3$ und vom Geschlechte p.[1]

---

[1] Man kann diesen als auch den folgenden allgemeinen Satz direct beweisen. Sind $T_0, T_1, T_2 \ldots T_k$ lineare Functionen der Coordinaten und eliminirt man λ aus den beiden Gleichungen:

$$T \equiv T_0 + T_1\lambda + T_2\lambda^2 + \ldots T_k\lambda^k = 0$$

$$\Theta \equiv \prod_1^{p-k+2}{}_k (\lambda - \lambda_k) \sum_1^{p-k+2}{}_i \frac{\Theta_i}{\lambda - \lambda_i} = 0$$

so erhält man durch Nullsetzen des Resultates die Gleichung einer hyperelliptischen Curve von der Ordnung $m = p+k+1$ und vom Geschlechte p, deren zugehörige Enveloppe $\mathfrak{C}_k$ von der Classe k von $T=0$ eingehüllt wird.

2. Es seien $(x_0 y_0)$ die Coordinaten eines Punktes der hyperelliptischen Curve, so dass ein Werth λ' den beiden Gleichungen (3) und (4) genügt und sei λ der Werth des Parameters der zweiten durch $(x_0 y_0)$ gehenden Tangente von $\mathfrak{K}$, so dass für $(x_0 y_0)$ die drei Gleichungen:

$$T_0 + S\lambda + T_1\lambda^2 = 0$$
$$T_0 + S\lambda' + T_1\lambda'^2 = 0$$
$$\prod_{1}^{p}{}_{k}' (\lambda' - \lambda_k) \sum_{1}^{p}{}_{i} \frac{\Theta_i}{\lambda' - \lambda_i} = 0$$

gleichzeitig bestehen. Da nun $\prod_{1}^{p}{}_{k} (\lambda - \lambda_k)$ nicht verschwindet, wenn $(x_0 y_0)$ auf keiner der Geraden $A_i = 0$, $i = 1, 2, \ldots p$ liegt was wir voraussetzen wollen, so wird zu Folge der dritten Gleichung für $(x_0 y_0)$ auch

$$\prod_{1}^{p}{}_{k} (\lambda' - \lambda_k)(\lambda - \lambda_k) \sum_{1}^{p}{}_{i} \frac{\Theta_i(\lambda_i - \lambda)}{(\lambda' - \lambda_i)(\lambda - \lambda_i)} = 0$$

sein, oder wenn wir mit T_1^{p-1} multipliciren und beachten, dass

$$T_1(\lambda' - \lambda_i) \cdot (\lambda - \lambda_i) \equiv A_i$$

wird, so ist für $(x_0 y_0)$ auch

$$\prod_{1}^{p}{}_{k} A_k \sum_{1}^{p}{}_{i} \frac{\Theta_i}{A_i} (\lambda_i - \lambda) = 0$$

d. h. durch den Punkt $(x_0 y_0)$ geht auch die Curve $(p+1)^{\text{ter}}$ Ordnung

$$\Psi \equiv \Delta . \sum_{1}^{p}{}_{i} \frac{\Theta_i}{A_i} (\lambda_i - \lambda) = 0. \qquad 5)$$

Nun schneidet $\Psi = 0$ die Tangente $A = 0$ in $(p+1)$ Punkten, von denen jeder die Rolle des Punktes $(x_0 y_0)$ spielen kann, die durch diese Punkte gehenden anderen Tangenten von $\mathfrak{K}$ haben die Parameter $\lambda', \lambda'' \ldots . \lambda^{(p+1)}$ und alle $(p+1)$ Punkte liegen offenbar auf der Curve, welche durch die beiden Gleichungen

(3) und (4) dargestellt wird. Der Kegelschnitt (4) schneidet $A=0$ in dem auf dieser Geraden liegenden Punktepaar, während die Curve (5) die $p+1$ übrigen Punkte der Curve $(p+3)^{\text{ter}}$ Ordnung auf dieser Tangente bestimmt.

Bei variablem λ erzeugt der Curvenbüschel (5) mit dem Tangentenbüschel des Kegelschnittes (2) eine Curve der $(2p+3)^{\text{ten}}$ Ordnung, von welcher $\Delta=0$ ein Theil ist. Denn für $\lambda=\lambda_k$ $(k=1,2,\ldots p)$ wird

$$A\equiv A_k$$

$$\Psi\equiv A_k\,.\,\frac{\Delta}{A_k}\sum_1^p{}_i\,\frac{\Theta_i}{A}\,(\lambda_i-\lambda_k)$$

also A_k ein Theil von der zugehörigen Curve $(p+1)^{\text{ter}}$ Ordnung, mithin zum Erzeugniss gehörend. Der Rest des Erzeugnisses ist $\Phi=0$.

Eliminirt man λ aus den beiden Gleichungen

$$T_0+S\lambda+T_1\lambda^2=0$$

$$\Delta\sum\frac{\Theta_i}{A_i}\lambda_i-\lambda\Delta\sum\frac{\Theta_i}{A_i}=0$$

so ergibt sich

$$F\equiv T_0\left(\Delta\sum\frac{\Theta_i}{A_i}\right)^2+S\left(\Delta\sum\frac{\Theta_i}{A_i}\right)\left(\Delta\sum\frac{\Theta_i}{A_i}\lambda_i\right)+T_1\left(\Delta\sum\frac{\Theta_i}{A_i}\lambda_i\right)^2\equiv\Delta\Phi \qquad (6)$$

wobei

$$\Phi=\Delta\sum\frac{\Theta_i^2}{A_i}+\Delta\sum\frac{\Theta_i\Theta_{i'}}{A_iA_{i'}}\,S_{ii'}$$

wird, wie in (1).

Die Gleichung (6) zeigt, dass $F=0$ in den Basispunkten des Büschels der Curven $(p+1)^{\text{ter}}$ Ordnung (5) Doppelpunkte besitzt. Diese Basispunkte bestehen aber aus den $\frac{1}{2}p(p-1)$ Schnittpunkten der Geraden $A_1=0,\ A_2=0\ldots A_p=0$, aus den $2p$ Schnittpunkten von $A_i=0,\ \Theta_i=0\ (i=1,\,2,\ldots.p)$ und aus

$$d=(p+1)^2-\tfrac{1}{2}p(p-1)-2p=\tfrac{1}{2}(p+2)(p-1)+2$$

weiteren Punkten der Ebene. Da nun $\Delta=0$ die $\frac{1}{2}p(p-1)$ Punkte zu Doppelpunkten hat und durch die $2p$ Punkte einfach hindurchgeht, so hat $\Phi=0$ nur die d letzten Basispunkte des

Büschels (5) zu Doppelpunkten, oder der Büschel (5) ist ein Büschel von Curven $(p+1)^{\text{ter}}$ Ordnung, welche zu $\Phi = 0$ adjungirt sind.

3. Wir sahen bereits, dass für $\lambda = \lambda_k$ die Curve ψ in $A_k = 0$ und eine Curve

$$\varphi_k = \frac{\Delta}{A_k} \sum^i \frac{\Theta_i}{A_i} (\lambda_i - \lambda_k) = 0 \tag{7}$$

der p^{ten} Ordnung zerfällt. Da $A_k = 0$ durch keinen der d Doppelpunkte von $\Phi = 0$ geht, so ist $\varphi_k = 0$ eine zu $\Phi = 0$ adjungirte Curve der p^{ten} Ordnung.

Setzt man $k = 1, 2, \ldots p$, so erhält man p von einander linear unabhängige zu $\Phi = 0$ adjungirte Curven der p^{ten} Ordnung. Seien $\varphi_1 = 0$, $\varphi_2 = 0 \ldots \varphi_p = 0$ die Gleichungen dieser p Curven, so kann eine Identität

$$c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \ldots + c_p\varphi_p \equiv 0$$

für constante von Null verschiedene c_i nicht bestehen. Wäre nämlich c_k von Null verschieden, so setze man linker Hand in $\varphi_1, \varphi_2 \ldots \varphi_p$ die Coordinaten eines der Schnittpunkte der beiden Curven $A_k = 0$, $\Theta_{k'} = 0$ ein, dann wird $\varphi_1 = 0$, $\varphi_2 = 0 \ldots \varphi_{k-1} = 0$, $\varphi_{k+1} = 0 \ldots \varphi_p = 0$ werden, da alle diese Curven durch dieses Punktepaar gehen, während $\varphi_k \gtrless 0$ ist, da φ_k durch diese Punkte nicht hindurchgeht. Dann würde aber aus der obigen Identität $c_k\varphi_k \equiv 0$ folgen, oder $c_k = 0$ was gegen die Voraussetzung ist.

Jede beliebige zu $\Phi = 0$ adjungirte Curve der p^{ten} Ordnung hat also die Gleichung

$$\varphi \equiv c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \ldots + c_p\varphi_p = 0, \tag{8}$$

wo $c_1, c_2 \ldots c_p$ für ein bestimmtes φ ganz bestimmte Constanten sind.

4. Die Curve p^{ter} Ordnung $\varphi = 0$ schneidet $\Phi = 0$ in $p-1$ Paaren von Punkten, deren Verbindungsgeraden die Gleichungen

$$B_h \equiv T_0 + S\mu_h + T_1\mu_h^2 = 0 \quad (h = 1, 2, \ldots p-1) \tag{9}$$

haben, da sie Tangenten von $\mathfrak{K}$ sind.

Es frägt sich nun, wie hängen die c von den μ_h ab. Offenbar ist diese Abhängigkeit eine algebraische. Ist z. B. $c_1 = 0$, so hat der Ausdruck

$$c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3 + \ldots + c_p\varphi_p$$

die Form $M\Theta_1 + NA_1$, da jedes der φ_k diese Form besitzt, d. h. $\varphi = 0$ geht durch die Schnittpunkte von $A_1 = 0$, $\Theta_1 = 0$, also muss eines der μ_h gleich λ_1 werden. Umgekehrt ist für irgend ein $h \ldots \mu_h = \lambda_1$, so schneidet $\varphi = 0$ die Curve $\Phi = 0$ in einem Punktepaar, welches auf $A_1 = 0$, also auch auf $\Theta_1 = 0$ liegt, dann ist aber φ von der Form $M\Theta_1 + NA_1$ und daher $c_1 = 0$, da φ_1 nicht von dieser Form ist. Mithin ist $c_1 = \prod_{h=1}^{p-1} (\mu_h - \lambda_1) \cdot c_1'$, wo c_1' von den μ nicht mehr abhängt, da wir die $c_1, c_2 \ldots c_p$ ohne gemeinschaftlichen Factor voraussetzen können. Analog ergibt sich allgemein

$$c_k = c_k' \cdot \prod_{h=1}^{p-1} (\mu_h - \lambda_k)$$

Wir wollen voraussetzen, dass $\varphi \equiv \varphi_1$ wird; sobald das System der Werthe $(\mu_1, \mu_2 \ldots \mu_p)$ übereinstimmt mit dem System der $(\lambda_2, \lambda_3 \ldots \lambda_p)$, dann folgt, dass

$$c_k' = \frac{1}{\prod_h' (\lambda_h - \lambda_k)}$$

gesetzt werden muss, wobei Π' das Product über alle $h = 1, 2 \ldots p$ bedeutet, mit Ausnahme von $h = k$. Hiedurch wird

$$\varphi \equiv \sum_1^p {}_k\, \varphi_k \frac{\prod_{h=1}^{p-1} (\mu_h - \lambda_k)}{\prod_h' (\lambda_h - \lambda_k)} = 0 \qquad 10)$$

die Gleichung der zu $\Phi = 0$ adjungirten Curve p^{ter} Ordnung, welche aus $\Phi = 0$ die $(p-1)$ Paare ausschneidet, die auf den Tangenten (9) von $\mathfrak{K}$ liegen.

5. Zufolge des in der ersten Mittheilung bewiesenen Satzes geht nun die Curve $\varphi' = 0$, welche die Paare auf den Tangenten $B_h = 0$ ausschneidet durch die sämmtlichen Schnittpunkte der Geraden $B_h = 0$ $(h = 1, 2, \ldots p-1)$. Da ferner die Kegelschnitte (4)

$$\vartheta_h \equiv \prod_{1}^{p}{}^{k} (\mu_h - \lambda_k) \sum_{1}^{p}{}^{i} \frac{\Theta_i}{\mu_h - \lambda_i} = 0 \tag{11}$$

diese Punktepaare auch ausschneiden, so ist nach einem in der ersten Mittheilung bewiesenem Satze

$$\varphi' \equiv \vartheta \nabla + \nabla \sum_{1}^{p-1}{}^{h} \frac{\alpha_h \vartheta_h}{B_h}$$

wobei

$$\nabla = B_1 B_2 \ldots . B_{p-1}$$

ist, und ϑ eine willkürliche quadratische Function der Coordinaten bedeutet. Soll nun $\varphi = 0$ zu $\Phi = 0$ adjungirt sein, also die Form (10) haben, so ersieht man leicht, dass $\vartheta \equiv 0$ sein muss. Denn ersetzt man in ∇ die B_h durch ihre Werthe aus (9), so ist die höchste in φ' auftretende Potenz von T_0 die $(p-1)^{\text{te}}$, so dass

$$\varphi' = \vartheta T_0^{p-1} + \ldots \ldots .$$

wird. Ersetzt man analog in der linken Seite von (10) die A_i durch ihre Werthe aus (2), so ergibt sich als höchste Potenz von T_0 die $(p-2)^{\text{te}}$, so dass also, wenn φ, die Form (10) haben soll, $\vartheta \equiv 0$ sein muss.

Es besteht daher die Identität

$$\sum_{1}^{p}{}^{k} \varphi_k \frac{\prod_{h=1}^{p-1} (\mu_h - \lambda_k)}{\prod' (\lambda_h - \lambda_k)} \equiv \rho \nabla \sum_{1}^{p-1}{}^{h} \alpha_h \frac{\vartheta_h}{B_h} \tag{12}$$

und die α_h müssen dem entsprechend berechnet werden können. Wir führen zu dem Zwecke für die A_i und B_h ihre Ausdrücke durch T_0, S, T_1 ein und vergleichen die Coëfficienten gleich hoher Potenzen. Die sich ergebenden Gleichungen werden alle verträglich sein müssen, und wir werden sehen, dass eine derselben genügt, um die α_h finden zu können, da diese Grössen alle einen analogen Bau bezüglich der μ haben.

Es ist, wenn wir für A_i die Werthe aus (2) einführen

$$\varphi_k = \Delta \sum{}^{i} \frac{\Theta_i}{A_i} (\lambda_i - \lambda_k) = T_0^{p-2} . \sum{}^{i} (\lambda_i - \lambda_k) \Theta_i + \ldots \ldots ,$$

$$\sum_k^p \varphi_k \frac{\prod\limits_{h=1}^{p-1}(\mu_h-\lambda_k)}{\prod\limits_h'(\lambda_h-\lambda_k)} = T_0^{p-2}.\sum_1^p \Theta_i \sum_1^p{}_k (\lambda_i-\lambda_k)\frac{\prod\limits_{h=1}^{p-1}(\mu_h-\lambda_k)}{\prod\limits_h'(\lambda_h-\lambda_k)}+\ldots\ldots$$

und wenn wir für B_h die Werthe aus (9) für ϑ_h die Werthe aus (11) einsetzen, wird

$$\rho\nabla \sum_1^{p-1}{}_h \frac{\alpha_h \vartheta_h}{B_h} = T_0^{p-2}.\rho \sum_1^{p-1}{}_h \alpha_h \prod_k (\mu_h-\lambda_k) \sum_1^p \frac{\Theta_i}{\mu_h-\lambda_i}+\ldots\ldots$$

$$= T_0^{p-2}.\rho \sum_1^p{}_i \Theta_i \sum_1^{p-1}{}_h \alpha_h \frac{\prod\limits_k(\mu_h-\lambda_k)}{\mu_h-\lambda_i}+\ldots\ldots$$

Zufolge (12) muss also

$$\sum_1^p{}_i \Theta_i \sum_1^p{}_k (\lambda_i-\lambda_k) \frac{\prod\limits_{h=1}^{p-1}(\mu_h-\lambda_k)}{\prod\limits_h'(\lambda_h-\lambda_k)} = \rho \sum_1^p{}_i \Theta_i \sum_1^{p-1}{}_h \alpha_h \frac{\prod\limits_k(\mu_h-\lambda_k)}{\mu_h-\lambda_i}$$

sein, und da die Θ_i von einander unabhängig sind, so muss für $i=1, 2, \ldots . p$ auch

$$\sum_1^p{}_k (\lambda_i-\lambda_k) \frac{\prod\limits_{h=1}^{p-1}(\mu_h-\lambda_k)}{\prod\limits_h'(\lambda_h-\lambda_k)} = \rho \sum{}_h \alpha_h \frac{\prod\limits_k(\mu_h-\lambda_k)}{\mu_h-\lambda_i} \qquad 13)$$

sein.

Die $\sum_1^p{}_k \frac{\prod(\mu_h-\lambda_k)}{\prod'(\lambda_h-\lambda_k)}$ ist eine symmetrische Function der Grössen $\lambda_1, \lambda_2 \ldots\ldots \lambda_p$, sie kann für keinen endlichen Werth von λ_1 unendlich werden, ist also eine ganze Function von λ_1 ebenso von $\lambda_2 \ldots . \lambda_p$. Da der Grad im Zähler, sowie im Nenner in Bezug auf λ_1 derselbe ist, so ist die Summe von der 0ten Dimension in den λ_i, d. h. von diesen Grössen unabhängig. Durch Division ergibt sich dann ohne Weiteres

$$\sum_1^p \frac{\prod(\mu_h-\lambda_k)}{\prod'(\lambda_h-\lambda_k)} = 1,$$

da der Coëfficient von λ_k in Zähler und Nenner denselben Werth hat.

Analog folgt, dass die $\sum_1^p{}^k \lambda_k \frac{\prod(\mu_h-\lambda_k)}{\prod(\lambda_h-\lambda_k)}$ eine ganze symmetrische Function ersten Grades der λ_k ist, da der Zähler um eine Einheit höheren Grades ist als der Nenner. Der Coëfficient λ_k ist wieder 1 und mithin ist

$$\sum_1^p{}^k \lambda_k \frac{\prod(\mu_h-\lambda_k)}{\prod'(\lambda_h-\lambda_k)} = \sum_1^p{}^k \lambda_k + a$$

wo a von den λ_k unabhängig ist. Um a zu bestimmen, braucht man nur das Glied

$$\lambda_1 \frac{\prod(\mu_h-\lambda_1)}{\prod'(\lambda_h-\lambda_1)} = \frac{\lambda_1^p - \sum\mu_h . \lambda_1^{p-1} + \ldots}{\lambda_1^{p-1} - \sum_1 \lambda_h . \lambda_1^{p-2} + \ldots}$$

zu betrachten, um zu ersehen, dass $a = -\sum\mu_h$ ist. Daher ist

$$\sum_1^p{}^k (\lambda_i-\lambda_k) \frac{\prod_h(\mu_h-\lambda_k)}{\prod'(\lambda_h-\lambda_k)} = \sum_1^{p-1}{}^h \mu_h + \lambda_i - \sum_1^p{}^k \lambda_k$$

Andererseits ist

$$\frac{\prod_{k=1}^p(\mu_h-\lambda_k)}{\mu_h-\lambda_i} = \frac{\mu_h^p - \sum\lambda_k . \mu_h^{p-1} + \ldots}{\mu_h-\lambda_i}$$

$$= \mu_h^{p-1} + (\lambda_i - \sum_1^p{}^k \lambda_k)\mu_h^{p-2} + \ldots$$

also

$$\rho \sum_h \alpha_h \frac{\prod_k(\mu_h-\lambda_k)}{\mu_h-\lambda_i} = \rho \sum \alpha_h \mu_h^{p-1} + \rho(\lambda_i - \sum \lambda_k) \sum \alpha_h \mu_h^{p-2} + \ldots$$

und zufolge der Identität 13) daher

$$\sum_1^{p-1}{}^h \mu_h + \lambda_i - \sum_1^p{}^k \lambda_k = \rho \sum_1^{p-1}{}^h \alpha_h \mu_h^{p-1} + \rho(\lambda_i - \sum_1^p{}^k \lambda_k) \sum_1^{p-1}{}^h \alpha_h \mu_h^{p-2}$$

Die übrigen Glieder rechter Hand müssen verschwinden, indem die höchste Potenz, in welcher μ_h auftritt, die erste ist, und α_h daher von der $-(p-2)$ Potenz in μ_h sein muss.

Der Identität wird genügt, wenn man

$$\rho\alpha_h = \frac{1}{\prod_k'(\mu_h-\mu_k)}$$

wo $\prod_k'$ das Product über alle $k = 1, 2, \ldots p-1$ bedeutet, mit Ausnahme von $h = k$. Es wird nämlich

$$\rho\sum_1^{p-1}{}_h\,\alpha_h\mu_h^{p-1} = \sum_1^{p-1}{}_h\frac{\mu_h^{p-1}}{\prod_k'(\mu_h-\mu_k)} = \sum_1^{p-1}{}_h\,\mu_h$$

$$\rho\sum_1^{p-1}{}_h\,\alpha_h\mu_h^{p-2} = \sum_1^{p-1}{}_h\frac{\mu_h^{p-2}}{\prod_k'(\mu_h-\mu_k)} = 1,$$

also die Gleichung 14) identisch erfüllt. Auch ersieht man, dass

$$\rho\Sigma\alpha_h\mu_h^\nu = \sum_1^{p-1}{}_h\frac{\mu_h^\nu}{\prod'(\mu_h-\mu_k)} = 0$$

wird, sobald $\nu<p-2$ ist.

Führt man die Werthe für α_h in 12) ein, so erhält man die Identität

$$\sum_1^p \varphi_k \frac{\prod_{k=1}^{p-1}(\mu_k-\lambda_k)}{\prod_h'(\lambda_h-\lambda_k)} \equiv \nabla\sum_1^{p-1}{}_h\frac{\prod_{k=1}^{p}(\mu_h-\lambda_k)}{\prod_k'(\mu_h-\mu_k)}\cdot\frac{\sum_1^p\frac{\Theta_i}{\mu_h-\lambda_i}}{B_h} \qquad 15)$$

wobei

$$\nabla = B_1B_2\ldots.B_{p-1}$$

$$\Delta = A_1A_2\ldots.A_p$$

$$\varphi_k = \frac{\Delta}{A_k}\sum_1^p\frac{\Theta_i}{A_i}(\lambda-\lambda_k) \qquad 16)$$

$$B_h = T_0+S\mu_h+T_1\mu_h^2$$

$$A_i = T_0+S\lambda_i+T_1\lambda_i^2$$

ist.

6. Wir haben gefunden, dass

$$c_k = \frac{\prod_{h=1}^{p-1} (\mu_h - \lambda_k)}{\prod_h{}' (\lambda_h - \lambda_k)} \quad . \tag{17}$$

gesetzt, die Curve

$$\varphi = \Sigma c_k \varphi_k = 0$$

zu $\Phi = 0$ adjungirt ist, und dieselbe in $(p-1)$ Punktepaaren trifft, die auf den Tangenten von $\mathfrak{K}$ liegen, deren Parameter μ_1, $\mu_2 \ldots \mu_{p-1}$ sind.

Wir wollen nun die $\mu_1, \mu_2 \ldots \mu_{p-1}$ suchen, wenn die Werthe $c_1, c_2 \ldots c_p$ irgendwie gegeben sind, d. h. wir suchen die Parameter der Tangenten von $\mathfrak{K}$, welche die Punktepaare von $\Phi = 0$ tragen, in denen eine bestimmte adjungirte Curve $\varphi = 0$ der p^{ten} Ordnung die $\Phi = 0$ trifft.

Da

$$\prod_1^{p-1} (\mu_h - \lambda_k) = c_k \prod{}' (\lambda_h - \lambda_k)$$

für

$$k = 1, 2, \ldots . p$$

gelten soll, bei gegebenem c_k und $\lambda_1 \ldots . \lambda_p$; so erhält man für die elementaren symmetrischen Functionen der $\mu_1, \mu_2 \ldots \mu_{p-1}$, p Gleichungen von der Form

$$S_{p-1} - S_{p-2}\lambda_k + S_{p-3}\lambda_k^2 \ldots . + (-1)^{p-1}\lambda_k^{p-1} - c_k \prod_h{}' (\lambda_h - \lambda_k) = 0$$

$$k = 1, 2, \ldots . p$$

wobei

$$S_{p-1} = \mu_1 \mu_2 \ldots \mu_{p-1}$$
$$S_{p-2} = \Sigma \mu_1 \mu_2$$
$$S_{p-3} = \Sigma \mu_1 \mu_2 \mu_3 \text{ u. s. w.}$$

ist. Nimmt man hiezu noch die Gleichung

$$S_{p-1} - S_{p-2}\mu + S_{p-3}\mu^2 \ldots . + (-)1^{p-1}\mu^{p-1} = 0,$$

deren Wurzeln eben $\mu_1, \mu_2 \ldots \mu_{p-1}$ sind und eliminirt aus den obigen p Gleichung und dieser die $(p+1)$ Grössen $S_{p-1}, -S_{p-2},$

$S_{p-3} \ldots (-1)^{p-1}$, -1 so erhält man für μ die Gleichung $(p-1)$ ten Grades:

$$\begin{vmatrix} 1, & \lambda_1, & \lambda_1^2, & \lambda_1^3 \ldots\ldots \lambda_1^{p-1}, & c_1 \Pi'(\lambda_h - \lambda_1) \\ 1, & \lambda_2, & \lambda_2^2, & \lambda_2^3 \ldots\ldots \lambda_2^{p-1}, & c_2 \Pi'(\lambda_h - \lambda_2) \\ 1, & \lambda_3, & \lambda_3^2, & \lambda_3^3 \ldots\ldots \lambda_3^{p-3}, & c_3 \Pi'(\lambda_h - \lambda_3) \\ . & . & . & . \quad\quad . & . \\ . & . & . & . \quad\quad . & . \\ 1, & \lambda_p, & \lambda_p^2, & \lambda_p^3 \ldots\ldots \lambda_p^{p-1}, & c_p \Pi'(\lambda_h - \lambda_p) \\ 1, & \mu, & \mu^2, & \mu^3 \ldots\ldots \mu^{p-1} & 0 \end{vmatrix} = 0,$$

deren $(p-1)$ Wurzeln die Werthe $\mu_1, \mu_2 \ldots \mu_{p-1}$ sind, welche den gegebenen Werthen $c_1, c_2 \ldots c_p$ entsprechen.

Man ersieht aus der Form der Gleichung sogleich, dass eines der μ mit λ_k übereinstimmt, sobald $c_k = 0$ wird, wie es sein muss, da dann

$$\varphi \equiv \sum_1^p {}^h c_h \varphi_h$$

die Form $N\Theta_k + NA_k$ annimmt, denn alle φ_h haben diese Form mit Ausnahme von φ_k.

Über die Richtungen der grossen Axen der Kometenbahnen.

Von Dr. J. Holetschek,
Adjunct der Wiener Sternwarte.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. November 1886.)

Die Vertheilung der Kometen-Aphele an der Himmelssphäre ist schon wiederholt zum Gegenstand von mehr oder minder eingehenden Untersuchungen gemacht worden. Je höher die Zahl der zur Vergleichung herangezogenen Kometen steigt, um so entschiedener offenbart sich die Thatsache, dass an zwei einander diametral gegenüber liegenden Stellen der heliocentrischen Länge die Aphele oder, was auf dasselbe hinauskommt, die Perihele dichter gehäuft sind, dass also die grossen Axen der Kometenbahnen die Tendenz haben, sich vorwiegend in einer bestimmten Richtung anzusammeln.

Bode[1] hat die Vertheilung von 98 Perihelien untersucht und bemerkt, dass mehr Kometen nach den Zwillingen und dem Krebs hin, als nach dem Schützen und Steinbock hin durch ihr Perihel gegangen sind, wobei er andeutet, dass dieser Umstand wohl durch unseren Standpunkt auf der Nordseite der Erdkugel zu erklären ist. Brorsen[2] fand die Anhäufung in der heliocentrischen Länge 70° und 250°, Lardner[3] bei 75° und 200°. Carrington[4] bringt die ungleichmässige Vertheilung der Perihele in Beziehung zur Bewegung unseres Sonnensystems im Raume, lässt jedoch, ähnlich wie Bode, durchblicken, dass vielleicht die ungleiche Vertheilung der Kometenentdecker auf

---

[1] Berliner Astronomisches Jahrbuch für 1812, pag. 158.

[2] Astron. Nachrichten, Bd. 34, pag. 337.

[3] Monthly Notices, Vol. 13, p. 188.

[4] Monthly Notices, Vol. 21, pag. 42 und Memoirs of the Royal Astronomical Society, Vol. 29, pag. 355.

der nördlichen und südlichen Hemisphäre dabei eine Rolle spielt.

Eine grössere Arbeit verdanken wir Herrn J. C. Houzeau[1], der durch die Vergleichung von 209 Kometen-Perihelien zu dem Resultat gelangt ist, dass die grossen Axen der Kometenbahnen längs des heliocentrischen Doppelmeridians 102° und 282° ein Maximum besitzen. Da sich nun das Sonnensystem gegen einen Punkt bewegt, dessen Länge (nach O. Struve) 254° ist, und die Differenz zwischen diesen beiden Längen nur 28° beträgt, so liegt es nahe, in diesem Zusammentreffen einen neuen Beweis für die Bewegung unserer Sonne zu sehen. Nimmt man nämlich an, dass die Kometen, oder wenigstens die meisten unter ihnen, nicht unserem Sonnensystem angehören, sondern von aussen her u. zw. von allen Seiten mit gleicher Häufigkeit in dasselbe eintreten, so müssen sie in der dem Apex der Sonnenbewegung benachbarten Himmelsgegend ein der Radiation der Sternschnuppen analoges Phänomen zeigen; dieser Schluss scheint nun dadurch bestätigt zu sein, dass die grossen Axen der Kometenbahnen, also speciell die Aphele und Perihele gerade in dieser Richtung stärker als in den anderen gehäuft sind. Auch eine Arbeit von Herrn A. Svedstrup,[2] die sich auf 206 Kometenbahnen erstreckt, führt zu einem ähnlichen Resultat; sie ergibt nämlich für den Pol des Kreises, um welchen sich die Perihele am dichtesten gruppiren, die Position: Länge = 178°, Breite = +29°.

Aus den nachfolgenden Betrachtungen geht jedoch hervor, dass diese Ansammlung der Kometen-Perihele vollkommen durch die Umstände erklärt werden kann, welche der Auffindung von Kometen am günstigsten sind. Ich werde zu diesem Zweck vorerst zeigen, dass, obwohl die Periheldurchgänge der Kometen überhaupt nicht an das Erdjahr gebunden sind, dennoch die Perihelzeiten der wirklich beobachteten Kometen wenigstens der Mehrzahl nach von der Jahreszeit abhängen, und dass die Perihel-

---

[1] „Note sur la tendance qu'affectent les grands axes des orbites cométaires à se diriger dans un sens donné." Bulletins de l'Académie royale de Belgique. 2. série, tome 36. Bruxelles 1873.

[2] „Beitrag zur Kometenstatistik." Astron. Nachr. Bd. 107, pag. 113.

längen der meisten Kometen während eines Jahres ziemlich regelmässig durch die Ekliptik wandern.

Fragen wir zunächst um die räumliche Anordnung der Perihelpunkte, so besteht kein Grund gegen die Annahme, dass dieselben, von der Sonne aus gesehen, nach allen Richtungen nahe gleichmässig vertheilt sind und dass die Sonne ungefähr die Mitte derselben einnimmt. Diese Vertheilung wird wohl nicht blos für die Gesammtheit der Kometen, sondern auch für solche Gruppen gelten, die in bestimmten Zeiträumen, z. B. im Monat August (ohne Rücksicht auf das Jahr) durch das Perihel gehen. Da sich die Projectionen der zu demselben Monat gehörenden Perihelpunkte ebenfalls ziemlich gleichförmig um die Sonne gruppiren, werden auch die geocentrischen Positionen der Perihele die Sonne nahe in ihrer Mitte haben.

Obwohl nun die Sonne von den Kometen-Perihelien nach allen Seiten hin und, wie wir annehmen können, in gleicher Dichte umgeben wird, ist doch die Wahrscheinlichkeit, von der Erde aus bemerkt zu werden, nicht für alle Kometen dieselbe. Es dürften daher die Bahnen derjenigen Kometen, welche wir thatsächlich wahrnehmen, wenn auch nicht in ihrer Gesammtheit, so doch der Mehrzahl nach ein bestimmtes Merkmal haben, und dieses liegt, wie sich bald herausstellen wird, in einem Zusammenhang zwischen der Perihelzeit T und der heliocentrischen Länge des Perihels l, während gleichzeitig auch die Breite b an eine Bedingung gebunden ist. Diese beiden Grössen ergeben sich aus den Bahnelementen durch die Relationen:

$$\cos b \cos(l - \Omega) = \cos(\pi - \Omega)$$
$$\cos b \sin(l - \Omega) = \sin(\pi - \Omega) \cos i$$
$$\sin b = \sin(\pi - \Omega) \sin i$$

Die grösste Aussicht, wahrgenommen zu werden, haben jene Kometen, welche die Möglichkeit bieten, von der Erde aus auf beiden Ästen der Parabel, also vor und nach dem Perihel beobachtet zu werden, und die in der Nähe des Perihels auch in die Erdnähe gelangen. Diese Kometen werden leichter aufgefunden, weil sie, wenn auch auf dem einen Parabelast übersehen, immer noch auf dem anderen entdeckt werden können,

und weil sie während der grössten Helligkeitsentwicklung der Erde nahe kommen. Die Perihelpunkte solcher Kometen liegen, von der Sonne aus gesehen, in der der Erde zugewandten Partie des Himmels; demnach ist die heliocentrische Länge des Perihels durchschnittlich so gross wie die zur Zeit des Periheldurchganges gehörende heliocentrische Länge der Erde ($L_0 \pm 180°$), während die heliocentrische Breite des Perihels b einen verhältnissmässig kleinen Werth hat.

Es werden also unter den wirklich beobachteten Kometen diejenigen überwiegen, für welche angenähert

$$l = L_0 \pm 180° \quad \text{und} \quad b \text{ klein ist.}$$

Da die zweite dieser Bedingungen für die vorliegende Arbeit eine geringere Bedeutung hat, als die erste, soll behufs ihrer völligen Erledigung hier gleich gesagt werden, dass sie durch die Thatsachen bestätigt wird. Ordnet man nämlich in dem unten mitgetheilten Verzeichnisse die heliocentrischen Breiten der Kometen-Perihele nach ihrer Grösse, so vertheilen sie sich in folgender Weise:

Nördliche Perihele					Südliche Perihele				
zwischen	0°	und	+30°	..88	zwischen	0°	und	—30°	..85
„	+30	„	+60	..65	„	—30	„	—60	..26
„	+60	„	+90	..25	„	—60	„	—90	..11
				178					122

Dass die nördlichen Perihele zahlreicher vertreten sind, als die südlichen, rührt — wie u. A. auch Schiaparelli bemerkt hat — von der nördlichen Position der meisten Beobachter her.

Die obigen zwei Bedingungen lassen sich auch in die eine zusammenfassen, dass zur Zeit des Perihels die heliocentrische Winkeldifferenz zwischen Erde und Komet einen kleinen Werth haben, dass also das Product $\cos b . \cos(l - L_0 \pm 180°)$, welches den Cosinus dieser Winkeldifferenz darstellt, sich der positiven Einheit nähern soll. Übertragen wir diese Forderung auf den geocentrischen Standpunkt, so ergibt sich, dass die Kometen im Allgemeinen um so leichter zu unserer Wahrnehmung gelangen, je kleiner die Elongation von der Sonne ist, in welcher sie ihre

grösste Helligkeit erreichen, wobei jedoch von Kometen, die der Erde sehr nahe, oder mit der Sonne in Opposition kommen, abzusehen ist.

Dasselbe geht übrigens auch aus einer anderen Überlegung hervor. Vollkommen null darf die Elongation nicht sein, weil sonst der Komet trotz seiner Erdnähe in den Sonnenstrahlen verborgen wäre; sehr gross, also gegen 90°, kann sie in den meisten Fällen auch nicht mehr sein, weil sonst seine Distanz von der Sonne zu bedeutend, also seine Helligkeit zu gering wäre. Die günstigste Sichtbarkeitsgegend liegt also zwischen beiden Extremen, aber doch der Sonne so nahe, als es ihre Strahlen nur gestatten; im Allgemeinen kann vielleicht der Radius dieses Umkreises zu 30° angesetzt werden.

Was die Neigung der Bahnebene gegen die Ekliptik anbelangt, so ist wohl bei Kometen mit directer Bewegung, da dieselben der Erde durch längere Zeit nahe bleiben können, die Wahrscheinlichkeit der Auffindung eine grössere, als bei retrograden. Dieser Umstand kommt aber nur bei solchen Kometen zur vollen Geltung, die in sehr grossen Elongationen von der Sonne, mitunter sogar in der Opposition beobachtet werden. Für Kometen dagegen, die innerhalb der Erdbahn ihre Sonnen- oder Erdnähe passiren, ist es behufs leichterer Auffindung von Wichtigkeit, dass sie sich rasch aus dem Gebiete der Sonnenstrahlen entfernen können, und zwar nicht nur parallel zur Ekliptik, sondern auch weit über oder unter dieselbe; sie müssen also die Ekliptik ziemlich steil durchkreuzen, und daher kommt es vermuthlich, dass z. B. Neigungen zwischen 80° und 130° häufiger vertreten sind, als zwischen 130° und 180°, ja sogar auch noch etwas häufiger als zwischen 30° und 80°. Übrigens ist diese kleine Betrachtung über die Neigung für das in Rede stehende Thema ohne Bedeutung und nur gelegentlich angeführt worden.

Eine wesentlich andere Rolle spielen die Kometen mit kleiner Periheldistanz; bei diesen kehren sich die Verhältnisse geradezu um. Während nämlich die vorhin betrachteten Kometen vorzugsweise in der dem Perihel benachbarten Bahnstrecke wahrgenommen werden können, bieten uns die Kometen mit kleiner Periheldistanz hauptsächlich in den dem Aphel zuge-

kehrten Bahntheilen die Möglichkeit der Auffindung dar. Es werden daher unter diesen Kometen am leichtesten solche gesehen werden, deren Periheldurchgang jenseits der Sonne stattfindet, für welche also die Länge des Perihels l ungefähr so gross ist, wie die der Zeit des Periheldurchganges entsprechende geocentrische Länge der Sonne, also $l = L_0$.

Die Richtung des heliocentrischen Laufes ist wohl bei Kometen mit sehr kleiner Periheldistanz ziemlich gleichgiltig; wird aber die Periheldistanz etwas grösser, beispielsweise $q = 0{\cdot}4$, so dürfte die retrograde Bewegung doch etwas mehr Aussicht zur Wahrnehmung gewähren, weil dann eher die Möglichkeit besteht, dass ein Komet sowohl auf dem einen, als auf dem anderen Bahnast in die Erdnähe gelangt und daher voraussichtlich wenigstens auf einem derselben bemerkt wird.

Wir haben also ausser dem Hauptmaximum der Perihellängen noch eine secundäre Anhäufung, die aber, weil die Zahl der Kometen mit kleiner Periheldistanz eine geringe ist, nur wenig hervortritt. Übrigens kann die Grenze zwischen grossen und kleinen Periheldistanzen nicht streng gezogen werden, denn wenn man auch etwa $q = 0{\cdot}5$ dafür annehmen wollte, so finden sich doch manchmal Kometen mit $q = 0{\cdot}6$, deren Sichtbarkeitsverhältnisse denen der Kometen mit kleiner Periheldistanz gleichgekommen sind, während dagegen Kometen mit $q = 0{\cdot}4$ mitunter so aufgetreten sind, wie Kometen mit grösserer Periheldistanz. Bezeichnender wäre es vielleicht, zu sagen, dass sich die Kometen mit kleiner Periheldistanz um $q = 0{\cdot}2$, mit mittleren um $q = 0{\cdot}6$, mit grösserer Periheldistanz um $q = 1{\cdot}0$ gruppiren.

Ich habe an einer anderen Stelle [1] die Bedingungen abgeleitet, unter denen ein zur Sonne hereinkommender Komet für uns unsichtbar bleiben kann, und dafür unter anderm gefunden, dass derselbe für grössere Periheldistanzen sein Perihel jenseits, für kleinere Periheldistanzen diesseits der Sonne passiren muss, und dass in beiden Fällen die Bahnaxe unter einem kleinen Winkel gegen die Ekliptik geneigt sein soll.

---

[1] Sitzungsber., 88. Bd., II. Abth., pag. 1099 u. ff.

Man braucht sich jetzt nur den Kometen gegen die Erde, oder was auf dasselbe hinauskommt, die Erde gegen den Kometen in der Ebene der Ekliptik um 180° verschoben zu denken und erhält sofort aus der Bedingung, unter welcher ein Komet am schwierigsten, diejenige, unter welcher er am leichtesten gesehen wird; man findet nämlich:

I. für q gegen 1 und darüber hinaus: Komet während des Perihels diesseits der Sonne, d. h. $l = L_0 \pm 180°$,

II. für kleine q: Komet während des Perihels jenseits der Sonne, d. h. $l = L_0$,

wobei L_0 die zur Perihelzeit T stattfindende geocentrische Länge der Sonne ist.

Die gemeinschaftliche Bedingung, dass der Winkel zwischen Bahnaxe und Ekliptik mässig sein soll, bleibt auch jetzt bestehen und somit kann diese Bedingung sowohl das Verborgenbleiben, als das Sichtbarwerden eines Kometen begünstigen, welcher scheinbare Widerspruch leicht behoben ist. Soll nämlich der Komet verborgen bleiben, so steht er (wenn wir bloss die grösseren Periheldistanzen ins Auge fassen) jenseits der Sonen und hat kleine Neigung, bleibt somit lange in den Sonnenstrahlen und besitzt, wenn er auch heraustritt, nur geringe Helligkeit. Soll er sichtbar werden, so befindet er sich im Perihel diesseits der Sonne und kommt, da die Bahnaxe nahe in der Ekliptik liegt der Erde relativ am nächsten; wenn er sich auch einige Zeit in den Sonnenstrahlen verbirgt, so tritt er doch infolge seiner raschen geocentrischen Bewegung sehr bald, und infolge seiner grossen Neigung sehr weit heraus und zwar mit bedeutender Helligkeit. Selbst wenn der Komet im Perihel mit der Sonne in Opposition sein sollte, was für $q > 1$ eintreten kann, sind seine Sichtbarkeitsverhältnisse günstiger für den Fall, dass seine Bahnaxe mit der Ekliptik einen kleinen Winkel bildet, weil die Annäherung an die Erde zur Zeit des Perihels geschehen kann; Beispiele dafür bieten die Kometen 1585 und 1844 I.

Nachdem nun gezeigt ist, dass bei den relativ meisten Kometen ein Zusammenhang zwischen Perihelzeit und Perihellänge besteht, indem die Perihellängen während des Jahres ungefähr mit der Erde um die Sonne wandern, bleibt noch die Frage zu beantworten, wann dieser Zusammenhang am stärksten

zu Tage tritt. Offenbar dann, wenn unter den in einer bestimmten Jahreszeit durch das Perihel gehenden Kometen die meisten zu unserer Wahrnehmung gelangen. Es muss also die Möglichkeit, einen Kometen im Perihel oder wenigstens auf einem der beiden Parabeläste zu erblicken, am grössten sein, somit jene Himmelsgegend, in welcher die Kometen gewöhnlich eine grössere Helligkeit erlangen, d. h. der nächste Umkreis der Sonne für uns am leichtesten zugänglich sein, und das ist der Fall, wenn die Sonne ihre höchste Declination erreicht, also in unserem Sommer.

Hier ist es vor allem die Circumpolargegend des Himmels, die uns in den Stand setzt, die Kometen bei geringen Elongationen von der Sonne während der ganzen Nacht, ja sogar um Mitternacht zu beobachten und aus diesem Grunde können auch von den im Sommer durch das Perihel gehenden Kometen die meisten gefunden werden. Da die Länge der Sonne bei ihrer nördlichsten Declination 90° ist, so werden in dieser Zeit den früheren Betrachtungen zufolge die Perihellängen in der Nähe von 270° überwiegen, und da nach dem soeben Gesagten im Sommer überhaupt die meisten Kometen bemerkt werden können, so müssen Perihellängen von ungefähr 270° nicht nur unter den Sommer-Kometen, sondern überhaupt unter allen Kometen des Jahres überwiegen.

In jeder anderen Jahreszeit ist uns der Umkreis der Sonne um so weniger erreichbar, je südlicher die Sonne steht; am wenigsten also im Winter. Dennoch rufen aber auch einige im Winter durch das Perihel gehende Kometen ein Übergewicht hervor, und zwar diejenigen, deren Periheldistanz gross, nämlich gegen 1 und darüber hinaus ist. Solche Kometen kommen unserer Erde meist in sehr grossen Elongationen, ja sogar in der Opposition nahe, und werden am ehesten gefunden, wenn die der Sonne gegenüberstehende Himmelsgegend, die als Mittelpunkt aller dieser Perihele betrachtet werden kann, ihren höchsten Stand hat, also im Winter.

Im Sommer sind solche Kometen am schwierigsten zu sehen, weil dann die mit der Sonne in Opposition befindliche Gegend zu tief steht. Obwohl also im Winter die uns zugängliche Umgebung der Sonne bedeutend verringert ist, liefert diese Jahreszeit doch

ein Maximum der Perihellängen und zwar bei 90°, welches aber schwächer ist, als das bei 270°, weil es hauptsächlich von den blos in geringerer Zahl vorhandenen Kometen mit grosser Perihel-distanz herrührt.

Gegen die letzten Erwägungen kann der Einwand erhoben werden, dass für die Wahrnehmung von Gestirnen noch andere Umstände massgebend sind, dass z. B. in Mitteleuropa und überhaupt in mittleren geographischen Breiten die Durchmusterung des Himmels im Sommer durch die Helligkeit der Nächte, im Winter durch die häufigen Trübungen der Atmosphäre beeinträchtigt wird. Die obigen Folgerungen dürften aber dadurch kaum abgeschwächt werden. Was zunächst die hellen Sommernächte betrifft, so fallen dieselben wohl nicht stark ins Gewicht; denn wenn Kometen, wie es ja wiederholt geschieht, in der hellen Morgen- und Abenddämmerung entdeckt werden, so können sie in der durch die Mitsommersonne verursachten Helle ebenso gut oder gar noch leichter gefunden werden, weil hier Gelegenheit geboten ist, einen grossen Theil des Sonnenumkreises durch längere Zeit, also mit Musse zu durchforschen. Übrigens brauchen die Kometen, welche das Übergewicht bei 270° Länge hervorrufen, nicht gerade beim nördlichsten Sonnenstand entdeckt zu werden; es genügt schon, wenn nur die zugehörige Declination der Sonne überhaupt einen ziemlich grossen Werth, beispielsweise 16° hat.

Die vielfachen Trübungen der Atmosphäre im Winter werden wohl durch die bedeutende Länge der Nächte grösstentheils wieder ausgeglichen, weil sich Gelegenheit bietet, vorübergehende Ausheiterungen öfter, als in kurzen Nächten auszunützen.

Beide Einwände fallen aber gleichzeitig weg, wenn man bedenkt, dass auch Länder, wo sich die fraglichen Verhältnisse wesentlich günstiger gestalten, z. B. Oberitalien und Süd-Frankreich, an der Durchforschung des Himmels immer regen Antheil genommen haben. Die nordamerikanischen Sternwarten werden zwar auch in ihrer Thätigkeit durch die hellen Sommernächte wenig gestört, können aber hier noch nicht als beweisend angeführt werden, weil die daselbst entdeckten Kometen erst der Neuzeit angehören, und überhaupt bis jetzt nur einen kleinen Bruchtheil der Gesammtzahl ausmachen.

Die Kometen mit kleiner Periheldistanz, die uns für $l = L_0$ die günstigsten Sichtbarkeitsverhältnisse bieten, können hier in Kürze erledigt werden, weil sie in Anbetracht ihrer geringen Zahl zur Verstärkung der Maxima der Perihellängen nur in einem untergeordneten Grade beitragen.

Da ihre Sichtbarkeitsumstände jenen der bisher behandelten Kometen entgegengesetzt sind, so verstärken sie im Winter die Längen bei 270° und im Sommer die Längen bei 90°. Dass die Aphele dieser Kometen vorzugsweise in der Nähe von 90°, also die Perihele bei 270° liegen, hat übrigens schon Schiaparelli[1] bemerkt, und dass diese Verdichtung auf die hier angedeutete Ursache zurückzuführen ist, hat R. Lehmann-Filhés[2] gezeigt,

Wir haben bis jetzt die Nordhemisphäre der Erde im Auge gehabt. Wenn wir nun untersuchen, wie sich die Südhemisphäre zu diesem Thema verhält, so sehen wir gleich, dass durch den geänderten Standpunkt der Kometenentdecker an dem Wesen der Thatsache, dass längs des heliocentrischen Meridians 90° — 270° eine Anhäufung der Kometenperihele stattfindet, eigentlich nichts geändert wird, sondern dass nur eine Verschiebung um 180° geschieht. Der Sommer der Südhalbkugel wird nämlich die Perihele bei $l = 90°$ und der Winter in etwas geringerem Grade (durch die Kometen mit grösserer Periheldistanz) die Perihele bei $l = 270°$ häufen; entsprechende Verhältnisse müssten sich auch, falls die Kometenentdeckungen auf der Südhalbkugel zahlreicher werden sollten, bei den Kometen mit kleiner Periheldistanz zeigen. Beide Hemisphären wirken also in demselben Sinne, beide verstärken die Maxima bei 90° und 270°. Nur die Entdeckungen in den Tropengegenden, für welche keine Hemisphäre des Himmels ein Übergewicht hat, würden wahrscheinlich jede Stelle der Ekliptik nahe gleichmässig mit Kometen-Perihelien besetzen.

Folgende Zusammenstellung enthält die wichtigsten bisherigen Ergebnisse. Im Sommer der Nordhalbkugel werden die Perihellängen bei 270° durch die der Erde zugewandten Perihele (hauptsächlich Kometen mit mittlerer Periheldistanz) und die

---

[1] Entwurf einer astronomischen Theorie der Sternschnuppen, 3. Note.

[2] Über die Kometen und Meteorströme mit kleiner Periheldistanz. Astr. Nachr., Band 96, pag. 145.

Längen bei 90° durch die der Erde zugewandten Aphele (Kometen mit kleiner Periheldistanz) gehäuft. Im Winter werden die Längen bei 90° durch die in grossen Elongationen von der Sonne befindlichen Perihele (grosse Periheldistanzen) und die Längen bei 270° durch die der Erde zugewandten Aphele (kleine Periheldistanzen) gehäuft. Für die Südhalbkugel braucht man nur die beiden Jahreszeiten zu vertauschen.

Bevor ich den Zusammenhang zwischen T und l an den bekannten Kometen nachweise, muss ich noch erwähnen, dass bisher immer stillschweigend die Perihelzeit mit der Entdeckungszeit identificirt worden ist, eine Vereinfachung, welche das Resultat der vorliegenden Abhandlung nicht schädigen kann. Da nämlich die Kometen zur Zeit ihrer Auffindung gewöhnlich nicht weit vom Perihel entfernt sind, so zwar, dass im Durchschnitt entweder der Perihelmonat selbst oder einer der beiden Nachbarmonate (meist der vorhergehende) als Entdeckungsmonat betrachtet werden kann, so lässt sich in den allermeisten Fällen behaupten, dass ein Komet, der in einer bestimmten Jahreszeit sein Perihel passirt hat, in derselben auch entdeckt worden ist. Da nun für diese Untersuchungen nur eine bis auf einen Monat genaue Angabe der Perihel- oder Entdeckungszeit erforderlich ist, kann ausschliesslich die Perihelzeit in Betracht gezogen werden.

Um nun eine thatsächliche Bestätigung meiner Auseinandersetzungen zu liefern, habe ich vorerst ein Verzeichniss der Perihelpositionen aller berechneten Kometen angelegt und dabei nur jene Kometen der früheren Jahrhunderte weggelassen, deren Bahnen in besonderem Grade unsicher sind. Da mir daran gelegen war, meine Folgerungen auch auf die beiden Verzeichnisse von Houzeau und Svedstrup anzuwenden, habe ich keinen der von diesen Autoren benützten älteren Kometen ausgeschlossen, immerhin aber noch zwei andere hinzugenommen, nämlich die von Celoria nach Toscanelli's Beobachtungen berechneten Kometen 1449 und 1457 I.

Da sich während meiner Arbeit herausgestellt hat, dass die Anhäufungen der Kometen-Perihele bei 90° und 270° vollständig durch die Umstände erklärt werden können, welche die Auffindung und Beobachtung von Kometen begünstigen, und somit

keine Nöthigung besteht, in dieser Verdichtung einen Beweis dafür zu erblicken, dass die Kometen von aussen her unserer Sonne zulaufen, hat man keinen Grund, bei der Ermittlung der Positionen jener Anhäufungen, oder bei einer Untersuchung, wie die vorliegende ist, Kometen mit entschieden elliptischen Bahnen auszuschliessen, und soll dazu sämmtliche Kometen heranziehen; sogar die Wiederentdeckungen periodischer Kometen sollte man benützen und nur die vorausberechneten Erscheinungen derselben weglassen. Da jedoch bei mancher Wiedererscheinung eines periodischen Kometen schwer zu entscheiden ist, ob man seine Auffindung mehr der Arbeit des Rechners oder dem Glück des Entdeckers zu verdanken hat, habe ich jeden periodischen Kometen nur einmal in das Schema gesetzt und zwar stets die erste Erscheinung desselben; für den Halley'schen die Erscheinung 1378.

Die Bahnelemente der meisten Kometen sind dem Verzeichniss entnommen, welches Herr Director E. Weiss der von ihm bearbeiteten 7. Auflage der Littrow'schen „Wunder des Himmels“ beigefügt hat, worin, nebenbei bemerkt, zum ersten Mal die veraltete Unterscheidung zwischen directer und retrograder Bewegung aufgegeben ist und daher die Neigungen von 0° bis 180° gezählt werden.

Das nachstehende Verzeichniss enthält, nach der heliocentrischen Länge des Perihels l geordnet, 300 Kometen, deren letzter 1886 V ist. Alle Längen sind auf das mittlere Äquinoctium 1850·0 reducirt. Die Breiten des Perihels b sind zwar für die weitere Untersuchung ziemlich belanglos, wurden aber doch der Vollständigkeit halber aufgenommen; auch sind den Kometen die Periheldistanzen beigesetzt.

Bei den älteren Kometen springen durch Reduction auf gregorianisches Datum manche Perihelzeiten in den nächsten Monat über, und diese sind, um sie kenntlich zu machen, in Klammern gesetzt worden.

Die bei Houzeau und Svedstrup vorkommenden Kometen sind mit *h*, beziehungsweise *s* bezeichnet. Den Kometen mit kurzer Umlaufszeit, welche mit Bestimmtheit als periodisch erkannt sind, ist der Buchstabe *P* beigesetzt. Die Columne *M* wird später erklärt werden.

Perihelzeit	Perihel- Länge	Perihel- Breite	Periheldistanz	M	
1848 Sept. 8.	0°1	−79°4	0·32	M_0	*hs*
1799 Sept. 7.	1·0	+50·7	0·84	M_0	*hs*
1842 Dec. 16.	1·3	−56·6	0·50		*hs*
1860 Sept. 22.	1·4	−23·3	0·68	M_0	*s*
1824 Sept. 29.	1·5	+54·3	1·05	M_0	*hs*
1858 Oct. 12.	2·6	+ 8·6	1·43	M_1	*hs*
1870 Dec. 19.	3·8	+32·7	0·39		*s*
1787 Mai 10.	4·2	+47·5	0·35		*hs*
1788 Nov. 20.	7·4	+27·2	0·76		*hs*
1764 Febr. 12.	7·6	+50·4	0·56	m_1	*hs*
1337 Juni 15.	9·3	+40·5	0·83		*h*
1468 Oct. 7.	9·4	+39·4	0·85	M_1	*h*
1874 Juli 17.	9·6	+16·5	1·69		
1618 Nov. 8.	10·4	−35·2	0·39	M_1	*hs*
1827 Febr. 4.	11·6	+28·3	0·51		*hs*
1585 Oct. 8.	13·0	− 2·9	1·09	M^0	*hs*
1851 Sept. 30.	13·1	−61·2	0·14	M_1	*hs*
1886 Juni 7.	13·2	−21·1	0·27		
1825 Aug. 18.	13·3	+ 2·7	0·88		*hs*
1870 Sept. 2.	13·5	− 5·0	1·82	M_1	*s*
1858 Sept. 30.	14·4	+43·8	0·58	M_1	*hs*
1457 Aug. 8.	15·0	− 0.9	0·76		*h*
1097 Sept. 21.	15·9	+51·8	0·74	M_1	*h*
1881 Sept. 13.	18·4	− 5·0	0·73	M_1	
1884 Nov. 17.	19·3	+ 3·1	1·57	M_1	
1781 Nov. 29.	19·9	+23·6	0·96	M_1	*hs*
770 Juni 6.	20·3	+59·4	0·60		*h*
1859 Mai 29.	21·4	−76·8	0·20	m_1	*hs*
1857 Aug. 24.	22·1	− 0·7	0·75		*h*
1847 Aug. 9.	26·0	+26·4	1·48		*hs*
1792 Jänn. 13.	30·3	+14·7	1·29		*hs*
1882 Juni 10.	33·3	−27·7	0·06		
1723 Sept. 27.	35·3	−21·5	1·00	M_1	*hs*
1852 Oct. 12.	35·6	+33·3	1·25	M_0	*h*
1826 April 29.	36·1	+ 0.4	0·19	m_0	*hs*
1849 Jänn. 19.	37·9	−27·9	0·96		*hs*
1860 März 5.	39·6	+29·8	1·31	m_1	*hs*
1840 Nov. 13.	39·9	+37·9	1·48	M_1	*h*
1668 Febr. 24.	40·1	−11·8	0·25		*h*
1869 Nov. 18.	42·8	+ 5·2	1·06	M_0	*P*
1857 Nov. 19.	42·8	+37·6	1·01	M_0	*hs*
1798 Dec. 31.	42·9	−22·8	0·78	M_1	*hs*
1879 April 27.	44·3	+ 3·6	0·90	m_1	*s*
1797 Juli 9.	44·9	−49·6	0·53		*hs*
1472 [Febr. 29.]	45·0	−13·8	0·48		*h*
1882 Nov. 13.	47·8	−73·2	0·96	M_0	

Perihelzeit	Perihel- Länge	Perihel- Breite	Periheldistanz	*M*	
1873 Sept. 10.	48°8	—13°7	0·79		*s*
1843 Oct. 17.	49·3	— 3·9	1·69	M_1	*P*
1854 Jänn. 3.	50·7	+ 8·3	2·04		*hs*
1811 Nov. 12.	52·4	—21·6	1·58	M_0	*h*
1783 Nov. 19.	52·8	— 3·8	1·46	M_0	
1707 Dec. 12.	55·5	+27·1	0·86	M_1	*hs*
1790 Jänn. 16.	56·1	+26·8	0·75		*hs*
1665 April 24.	56·7	+23·1	0·11	m_1	*hs*
1826 Oct. 8.	56·8	+ 6·0	0·85	M_1	*hs*
1881 Nov. 19.	58·0	+30·6	1·92	M_0	
1706 Jänn. 30.	59·0	+44·9	0·48		*hs*
1866 Jänn. 11.	59·8	+ 2·7	0·98		
1695 Nov. 9.	60·6	— 8·8	0·84	M_0	*hs*
1793 Nov. 20.	62·1	+47·2	1·50	M_0	*h*
1877 Juni 27.	65·4	+61·2	1·07	m_1	*s*
1366 Oct. 13.	65·8	+ 3·3	0·96	M_1	*h*
1819 Nov. 20.	67·9	— 1·5	0·89	M_0	
1883 Febr. 18.	69·2	+66·0	0·76		
1840 März 13.	69·5	+19·9	1·22		*hs*
1813 März 4.	69·8	— 3·3	0·70		*hs*
1759 Nov. 27.	69·9	—78·4	0·80	M_0	*hs*
1784 Jänn. 21.	73·3	—18·4	0·71	M_1	*hs*
1652 Nov. 12.	73·4	—58 2	0·85	M_1	*hs*
1880 Sept. 6.	75·5	—21·7	0·35		*s*
1867 Jänn. 19.	75·8	— 0·8	1·57	M_1	
1808 Mai 12.	76·2	—43·4	0·39	m_1	*hs*
1818 Febr. 3.	76·7	— 0·2	0·70		*h*
1490 [Dec. 24.]	77·2	+37·0	0·75	M_1	*h*
1686 Sept. 15.	78·7	+31·3	0·34		*hs*
1846 März 5.	78·7	+12·8	0·66		*h*
1865 Jänn. 14.	79·0	+68·1	0·03	M_1	*s*
1812 Sept. 15.	79·1	—18·5	0·78		*h*
1877 Sept. 11.	79·6	+35·7	1·58		*s*
1847 Sept. 9.	80·8	+14·7	0·49		*h*
1850 Oct. 19.	81·6	—35·1	0·57		*hs*
1863 Dec. 27.	82·7	+54·4	0·77	M_0	*s*
1763 Nov. 1.	83·1	+72·5	0·50	M_1	*hs*
1873 Dec. 1.	83·4	— 7·6	0·73	M_0	
1779 Jänn. 4.	83·9	+28·4	0.71	M_1	*hs*
1810 Oct. 6.	84·0	+54·1	0·97		*hs*
1855 Nov. 25.	85·6	— 5·8	1.23	M_1	*hs*
1457 Jänn. 17.	89·6	— 3·4	0·70	M_1	
1846 Mai 27.	91·7	+55·9	1·38	m_1	*hs*
1871 Juli 27.	93·5	+76·5	1·08	m_1	*s*
1739 Juni 17.	93·9	+53·0	0·67	m_0	*hs*
1785 Jänn. 27.	94·3	—24·0	1·14	M_1	*hs*
1743 Jänn. 10.	94·8	+ 0·2	0·84	M_1	*hs*
1491 Jänn. 4.	94·9	+24·1	0.76	M_1	*h*

Perihelzeit	Perihel- Länge	Breite	Perihel-distanz	M	
1773 Sept. 5.	95°7	—39°0	1·13		*hs*
1818 Dec. 4.	95·9	—10·5	0·86	M_0	*hs*
1846 Jänn. 22.	95·9	—16·0	1·48	M_1	*h*
1863 Nov. 9.	96·7	— 2·7	0·71	M_1	*s*
1880 Juli 1.	97·6	+28·6	1·82	m_1	*s*
1845 Jänn. 8.	100·6	+41·5	0·91	M_0	*hs*
1788 Nov. 10.	100·6	+10·5	1·06		*hs*
1846 Oct. 29.	101·1	+49·5	0·83		*h*
1871 Juni 10.	101·4	—42·5	0·65	m_1	*s*
1672 März 1.	101·9	+69·5	0.70		*hs*
1854 Oct. 27.	102·4	+30·2	0·80		*h*
1385 Oct. 16.	103·2	+10·4	0·77		*h*
1806 Dec. 28·	103·4	—24·1	1·08	M_1	*hs*
1883 Dec. 25.	104·3	+36·8	0·31	M_1	
1683 Juli 13.	104·6	+82·9	0·56	m_0	*h*
1771 April 19.	104·8	+10·9	0·90		*hs*
1790 Jänn. 30.	106·1	—21·6	1·04	M_0	*hP*
565 Juli	107	+57	0·7	m_0	*h*
1811 Sept. 12.	108 5	+60·4	1·04		*hs*
1677 Mai 6.	108·8	+75·7	0·28		*hs*
1772 Febr. 16.	110·2	— 9·2	0·99	M_1	*P*
1798 April 4.	110·4	—11·7	0·49		*hs*
1580 [Nov. 28.]	111·3	+64·6	0·60	M_1	*hs*
1532 Oct. 18.	112·8	+12·9	0·52		*h*
1661 Jänn. 26.	113·4	+17·4	0·44	M_0	*hs*
1846 Febr. 25.	114·6	+ 7·0	0·65	M_1	*P*
1826 April 21.	121·4	—39.2	2·01		*hs*
1860 Juni 16.	123·0	+73·1	0·29	m_1	*hs*
1757 Oct. 21.	124·2	—12·8	0·34		*hs*
1718 Jänn. 14.	124·4	+ 3·2	1·03	M_0	*hs*
1792 Dec. 27.	126·9	+24·1	0·97	M_1	*hs*
1869 Oct. 9.	128·2	— 7·6	1·23		*s*
1857 März 21.	129·5	+58·5	0·77		*hs*
1664 Dec. 4.	131·3	—16·0	1·03		*hs*
1701 Oct. 17.	132·1	+ 9·9	0·59		*hs*
1863 Febr. 3.	132·9	+73·8	0·79	M_0	*s*
1862 Dec. 28.	133·7	—31·5	0·80		*s*
1863 Dec. 29.	133·8	+76·4	1·31		*s*
1759 Dec. 16.	140·2	— 4·1	0·97		*hs*
1702 März 13.	140·9	— 3·4	0·65	M_1	*hs*
1766 Febr. 17.	141·4	+40·0	0·51	M_0	*hs*
1815 April 26.	141·5	+39·6	1·21		*h*
1746 Febr. 15.	141·5	+ 1·0	0·95	M_0	*hs*
1877 April 26.	141·9	+60·5	1·01		*s*
1231 [Jänn. 30.]	143·6	+ 5·2	0·95	M_0	*h*
1860 Febr. 16.	149·8	—28·8	1·20	M_0	*hs*

Perihelzeit	Perihel- Länge	Perihel- Breite	Perihel-distanz	M	
1769 Oct. 7.	151°8	—19°6	0·12		*hs*
1853 Febr. 24.	153·3	—20.2	1·09	M_0	*hs*
574 April 7.	156·9	+11·1	0·96		*h*
1786 Jänn. 30.	157·5	— 0.6	0·33	M_1	*P*
1799 Dec. 25.	159·5	+42·1	0·63		*hs*
1762 Mai 28.	160·7	+64·2	1·01		*hs*
1846 Juni 5. . . .	160·8	+28·9	0·63		*h*
1804 Febr. 13.	161·4	—23·0	1·07	M_1	*hs*
1864 Dec. 27.	162·2	+ 0·4	1·11		*s*
1092 Febr. 15.	163·6	+14·3	0·93	M_1	*h*
1577 [Oct. 26.]	164·2	—69·5	0·18		*hs*
1854 Dec. 15·	166·6	—13·5	1·36		*h*
1861 Dec. 7.	166·9	—18·6	0·84		*s*
1847 Juni 4.	167·0	+31·1	2·12		*hs*
1854 März 24·	167·5	+76·2	0·28	M_0	*hs*
1593 Juli 18.	168·2	+12·1	0·09		*hs*
1786 Juli 8.	171·1	—27·7	0·39		*hs*
1845 April 21.	181·9	—21·0	1·25	M_1	*hs*
1840 Jänn. 4.	182·0	+49·5	0·62		*hs*
1864 Juli 27.	184·7	— 9·8	0·63		*s*
1801 Aug. 8.	186·5	—13·7	0·26	m_1	*hs*
1822 Mai 5.	187·0	—12·2	0·50		*hs*
1864 Oct. 11.	187·8	—48·3	0·93	m_1	*s*
1699 Jänn. 13.	189·2	+62·0	0·74		*hs*
1844 Oct. 17.	189·8	—23·0	0·86	m_1	*hs*
1558 Sept 13.	191·2	+54·3	0·28	m_1	*h*
1858 Juni 5.	192·8	+76·7	0·54		*hs*
1858 Mai 2.	194·1	+ 9·6	1·21	M_1	*hs*
1796 April 2.	196·0	— 3·9	1·58	M_0	*hs*
1877 Jänn. 19.	198·3	— 5·8	0·81		*s*
1742 Febr. 8.	199·7	—28·9	0·77		*hs*
1886 April 5.	206·0	+52·8	0·64	M_0	
1744 März 1.	207·0	+20·5	0·22	M_1	*hs*
1835 März 27.	208·2	— 4·6	2·04	M_1	*hs*
1853 Mai 9.	210·0	—16·7	0·91	M_1	*h*
1770 Nov. 22.	211·1	—30·9	0·53	m_1	*hs*
1830 April 9.	212·1	+ 2·1	0·92	M_0	*hs*
1855 Febr. 5.	214·8	—28·0	2·19		*h*
1849 Mai 26.	216·8	+30·3	1·16	M_1	*hs*
1590 Febr. 8.	217·7	—23·0	0·57		*hs*
1813 Mai 19.	219·0	—24·7	1·22	M_1	*hs*
1533 Juni 14.	223·2	—27·9	0·33	M_1	*h*
1833 Sept. 10.	224·5	— 7·2	0·46		*hs*
1861 Juni 3.	226·5	—32·8	0·92	M_1	

Perihelzeit			Perihel- Länge	Breite	Perihel-distanz	M	
1822	Juli	15.	226°6	—31°2	0·85		hs
1886	Juni	6.	228·5	+ 0·7	1·36	M_1	
1885	Aug.	9.	228·7	+35·0	0·75		
—137	April	. . . . . .	229·4	— 3·4	1·01	M_1	h
1857	Juli	18.	231·6	+38·1	0·37		hs
1821	März	21.	232·2	+10·3	0·09		hs
1748	April	28.	232·9	+17·4	0·84	M_1	hs
1857	Sept.	30.	233·7	+43·2	0·56		hs
1832	Sept.	25.	234·3	—16·5	1·18		hs
1847	Aug.	9.	234·6	+83·3	1·77		hs
1362	März	2.	235·3	+ 5·3	0·47		h
1867	Mai	23.	236·1	+ 4·5	1·56	M_0	P
1886	Mai	5.	238·1	+59·9	0·48	M_0	
1743	Sept.	20.	239·1	+38·7	0·52		hs
1826	Nov.	18.	239·2	—80·4	0·03	m_0	hs
1855	Mai	30.	239·3	+ 8·7	0·57	M_0	h
1849	Juni	8.	241·3	—50·1	0·89	M_1	hs
1879	Oct.	4.	241·7	+61·7	0·99	m_1	s
1846	Juni	1.	242·8	—10·1	1·53	M_1	
1808	Juli	12.	245·8	+28·1	0·61		hs
1582	Mai	6.	247·0	—23·3	0·17	M_0	hs
1758	Juni	11.	247·5	+33·8	0·22	M_1	hs
1785	April	8.	248·7	+52·9	0·43	M_1	hs
1867	Nov.	6.	248·7	+31·1	0·33	m_0	s
1793	Nov.	4.	248·9	—48·7	0·40	m_0	hs
1863	April	4.	249·5	+ 3·7	1·07	M_1	s
1818	Febr.	25.	250·2	+67·7	1·20		hs
1824	Juli	11.	250·4	—20·9	0·59	M_1	hs
1766	April	27.	252·4	+ 0·4	0·40		
1790	Mai	21.	253·4	+50·7	0·80	M_1	hs
1880	Nov.	9.	254·8	+10·2	0·66	m_1	s
1748	Juni	18.	255·3	—57·0	0·63	M_0	hs
1863	April	20.	256·5	+55·3	0·63		s
1684	Juni	8.	257·6	—26·6	0·96	M_0	hs
1827	Sept.	11.	258·8	—52·6	0·14		hs
1781	Juli	7.	260·3	+23·5	0·78	M_1	hs
1847	Nov.	14.	260·5	—70·7	0·33	m_1	hs
1825	Mai	30.	261·2	+53·4	0·89	M_1	hs
1780	Sept.	30.	262·0	—43·1	0·10		hs
1506	Sept.	3.	264·3	—38·7	0·39		h
1881	Juni	16.	268·0	— 5·2	0·73	M_0	s
1847	März	30.	268·7	—46·3	0·04		hs
1845	Juni	5.	268·9	+46·7	0·40	M_0	h
1807	Sept.	18.	269·2	+ 3·7	0·65		hs
1449	Dec.	9.	269·7	— 1·3	0·33	m_0	
1680	Dec.	18.	269·9	— 8·1	0·01	m_0	hs
1877	April	17.	270·7	+49·8	0·95		s
1737	Juni	8.	271·3	+24·7	0·87	M_0	hs

Perihelzeit	Perihel- Länge	Perihel- Breite	Periheldistanz	M	
1881 Sept. 14.	271°3	+ 5°8	0·45		
1885 Aug. 4.	271·5	+ 1·9	2·51		
1689 Nov. 29.	272·3	— 0·6	0·02	m_1	*hs*
1822 Oct. 23.	272·4	— 0·8	1·15		*hs*
1698 Oct. 17.	272·9	— 0 6	0·78		*hs*
1850 Juli 23.	273·1	— 0·5	1·08	M_1	*hs*
1868 Juni 26.	273·7	+36·9	0·58	M_0	*s*
1780 Nov. 28.	274·7	—66·2	0 52	m_1	*hs*
1819 Juli 18.	275·4	+ 3·4	0·77	M_1	*P*
1861 Juni 11.	276·2	—29·8	0·82	M_0	
1819 Juni 27.	276·3	+13·2	0·34	M_0	*hs*
1884 April 2.	276·6	+ 4·5	0·51		*hs*
1816 März 1.	276·8	—34·3	0·05		*hs*
1874 Oct. 18.	279·0	+16·1	0·50		*s*
1886 Mai 4.	279·2	+38·2	0·84	M_1	
1433 Nov. 7.	279·9	— 9·0	0·49	m_1	*h*
1843 Febr. 27.	280·5	+35·3	0·01	m_1	*hs*
1882 Sept. 17.	280 8	+35·2	0·01		
1880 Jänn. 27.	280·9	+35·9	0·01	m_0	*s*
1878 Juli 20.	281·4	+ 2·4	1·39	M_0	*s*
1556 [April 22.]	282·7	+31·8	0·49		*h*
1874 Juli 8.	286·5	+25·1	0·68	M_0	*s*
1596 Juli 25.	287·7	+42·7	0·57	M_0	*hs*
1885 Nov. 25.	289·5	+23·1	1·08		
240 Nov. 10.	290·3	+43 5	0·37		*h*
1852 April 19. . .	290·7	+27·1	0·91		*hs*
1853 Oct. 16.	294·2	—60·1	0·17		*hs*
1843 Mai 6.	295·7	+41·2	1·61		*hs*
1823 Dec. 9.	296·0	+27·6	0·23	m_1	*hs*
1844 Dec. 13.	296·8	+ 1·7	0·25	m_1	*hs*
1874 März 13.	298·4	—14·4	0·89		*s*
1854 Juni 22.	298·4	+66·0	0 65	M_1	*hs*
1874 März 9.	299·0	—58·9	0 04		*s*
1862 Juni 22.	299·4	+ 3·6	0·98	M_1	*s*
1827 Juni 7.	303·2	+14·2	0·81	M_1	*hs*
1864 Aug. 15.	304·0	+ 0·9	0·91	M_1	*s*
1881 Mai 20.	304·7	+ 6·1	0·59		*s*
1378 Nov. 8.	305·3	+17·0	0 58		*h*
1873 Juni 25.	305·7	— 1·1	1·34	M_1	*P*
1884 Aug. 16.	305·8	— 4·7	1·28	M_1	
961 [Dec. 30.]	308 8	+77·2	0·55	m_0	*h*
1264 Juli 19.	309·4	+ 5·7	0·82	M_0	*h*
1851 Aug. 26.	310·7	+37·7	0 98	M_0	*hs*
1871 Dec. 20.	311·0	—61·7	0·69		*s*
1870 Juli 14.	311·6	—15·4	1·01	M_1	*s*
1729 Juni 13.	314·5	+ 9·6	4·05		*hs*

Perihelzeit	Perihel- Länge	Perihel- Breite	Perihel-distanz	M	
1853 Sept. 1.	315°9	+ 8°4	0·31	M_1	*h*
1747 März 3.	315·9	—49·0	2·20	m_1	*hs*
1830 Dec. 27.	318·3	+18·6	0·13		*hs*
1618 Aug. 17.	320·1	+ 8·9	0·51	M_0	*hs*
1879 Aug. 29.	320·5	+71·3	0·99	M_0	*s*
1873 Oct. 1.	320·9	—43·5	0·38		*s*
1825 Dec. 10.	321·6	—32·6	1·24		*hs*
1851 Juli 8.	323·1	+ 1·3	1·17	M_1	*P*
1802 Sept. 9.	323·3	+18·2	1·09	M_1	*hs*
1678 Aug. 18.	325·2	+ 1·0	1·15	M_0	
1881 Aug. 22.	327·4	+32·8	0·63	M_0	*s*
1737 Jänn. 30.	328·0	+18·1	0·22	m_1	*hs*
1862 Aug. 22.	328·9	+24·8	0·96	M_0	
1864 Dec. 22.	332·5	+41·5	0·77		*s*
—69 Juli	333·8	+28·0	0·79	M_1	*h*
568 Aug. 28.	334·6	+ 1·5	0·89	M_0	*h*
1844 Sept. 2.	342·6	— 2·9	1·19	M_0	*P*
1874 Aug. 26.	344·7	+41·8	0·98	M_1	*s*
1299 [März 31]	350·4	+65·0	0·32	m_1	*h*
1774 Aug. 14.	355·6	+42·9	1·43	M_1	*hs*
1840 April 2.	357·3	+40·9	0·75	m_1	*hs*
1770 Aug. 13.	357·4	— 1·1	0·67	M_1	

Den früheren Sätzen zufolge gehört nun theoretisch zu jedem Grad der heliocentrischen Perihellänge ein bestimmter Periheltag, nämlich jener, der die Relation $l = L_0 \pm 180°$ erfüllt, somit zu jedem Bogen von 30° Länge ein bestimmter „Perihelmonat", und zwar:

zu $l =$ 10°— 40°	October
40 — 70	November
70 —100	December
100 —130	Jänner
130 —160	Februar
160 —190	März
190 —220	April
220 —250	Mai
250 —280	Juni
280 —310	Juli
310 —340	August
340 — 10	September

Da ich ausser dem Perihelmonat auch noch seine beiden Nachbarmonate mitstimmen lasse, wird jeder Bogen von 30° Länge mit einem „Perihelvierteljahr" in Verbindung gebracht, nämlich:

$l = 10°—40°$ mit den Monaten September, October, November,
40 —70 „ „ „ October, November, December
u. s. w.

Die Kometen, welche zu Gunsten der Relation $l = L_0 \pm 180°$ sprechen, welche also die Maxima hervorrufen, sind im Verzeichniss mit dem Buchstaben M bezeichnet, und zwar mit M_0, wenn der Perihelmonat selbst, mit M_1, wenn einer der beiden Nachbarmonate der Länge l entspricht.

Die für die Relation $l = L_0$ sprechenden Kometen (mit kleiner Periheldistanz), welche also zur Bildung secundärer Maxima beitragen, sind in ähnlicher Weise mit m_0, beziehungsweise m_1 bezeichnet.

Die Summe aller M_0 ist 57, und da unter 300 Perihelpassagen auf einen Monat im Durchschnitt 25 entfallen, zeigt sich ein beträchtliches relatives Übergewicht jener Kometen, welche den Zusammenhang zwischen T und l bestätigen. Die Summe aller M_1 sollte, weil dazu zwei Monate beitragen, im Allgemeinen das Doppelte sämmtlicher M_0 sein, ist aber thatsächlich nur 79 und daraus folgt, dass die Perihelmonate selbst das Meiste, die Nachbarmonate aber schon in einem geringeren Grade zur Bestätigung der Bedingung $l = L_0 \pm 180°$ beitragen.

Mit m_0 bezeichnete Kometen enthält das Verzeichniss 11 und mit m_1 bezeichnete 30, zusammen also 41; es tragen daher die Kometen mit kleiner Periheldistanz nur wenig zur Bestätigung der Relation $l = L_0$ bei.

Um einen besseren Überblick zu erlangen, habe ich die Anzahl der in jedem Monat erfolgten Perihelduchgänge und die zugehörigen Perihellängen, in Gruppen zu je 30 Graden abgetheilt, in ein Schema zusammengestellt. Damit sich die Monate und die entsprechenden Perihellängen besser decken, habe ich nicht mit 0°, sondern mit 10° begonnen, und die Gruppen so gebildet, wie sie im Hauptverzeichniss durch Horizontalstriche geschieden sind. Eine völlige Deckung findet allerdings nicht

statt, hauptsächlich wegen der ungleichen Dauer der Monate und wegen der verschiedenen Geschwindigkeit der Erde in ihrer Bahn, indem einer Strecke von 30° Länge nicht überall derselbe Zeitraum entspricht. Es entstehen also an manchen Stellen Übergriffe ins Nachbargebiet, die aber hier wenig zu sagen haben; übrigens werde ich sie dadurch unschädlich zu machen suchen, dass ich nicht den Perihelmonat allein, sondern die Verbindung aus ihm und seinen beiden Nachbarmonaten als entscheidend betrachte.

Perihel-Länge	Jänner	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August	Sept.	Oct.	Nov.	Dec.	S	$\frac{S}{4}$	M	D
10°— 40°	2	1	1	1	1	3	—	4	6	**2**	4	—	25	6·25	12	+5·75
40 — 70	4	2	3	2	—	1	1	—	1	3	**10**	2	29	7·25	15	+7·75
70 —100	10	1	1	—	2	1	2	—	6	2	4	**3**	32	8·00	17	+9·00
100 —130	**4**	2	2	3	1	2	2	—	1	6	1	4	28	7·00	10	+3·00
130 —160	1	**6**	1	3	—	—	—	—	—	2	—	5	18	4·50	8	+3·50
160 —190	2	2	**1**	1	2	2	3	1	—	2	1	3	20	5·00	4	—1·00
190 —220	1	3	2	**3**	4	1	—	—	1	—	1	—	16	4·00	9	+5·00
220 —250	—	—	2	4	**4**	6	3	2	4	1	3	—	29	7·25	14	+6·75
250 —280	—	1	2	4	3	**8**	4	1	5	3	5	2	38	9·50	15	+5·50
280 —310	2	1	2	1	3	4	**4**	2	1	1	3	2	26	6·50	10	+3·50
310 —340	1	—	1	—	—	1	3	**7**	2	1	—	4	20	5·00	12	+7·00
340 — 10	—	1	—	2	1	1	1	3	**5**	2	1	2	19	4·75	10	+5·25
Summe	27	20	18	24	21	30	23	20	32	25	33	27	300	75·00	136	+61·00

In diesem Schema sind also die Perihelzeiten auf die zugehörigen Perihellängen vertheilt. Die jedem Perihelmonat zukommende Zahl, die theoretisch unter allen in derselben Horizontalreihe stehenden Zahlen entweder für sich selbst, oder doch in Verbindung mit ihren Nachbarzahlen das relative Übergewicht haben soll, ist durch fetten Druck hervorgehoben.

Die Columne S gibt die Summe aller in das jeweilige 30gradige Längenintervall gehörenden Periheldurchgänge, $\frac{S}{4}$ den vierten Theil derselben, zeigt also an, wie viele im Durchschnitt auf ein Vierteljahr entfallen. In der Columne M steht die Summe der Periheldurchgänge, welche dem Perihelvierteljahr entstammen, d. h. die Summe aus der fettgedruckten und ihren beiden benachbarten Zahlen.

Diese Zahlen M sind nun, wie es die Forderung erheischt, mit einziger Ausnahme der zu $l = 160° - 190°$ gehörenden Zahl, durchgehends grösser als die Zahlen der voranstehenden Columne $\frac{S}{4}$, denen sie nur dann im Durchschnitt gleich sein könnten, wenn die Perihelzeiten nicht an die Perihellängen gebunden, sondern zufällig, also nahe gleichmässig vertheilt wären. Die Zahlen der letzten Columne D geben die Differenzen $M - \frac{S}{4}$ und haben um so grösseres Gewicht, je grösser sie selbst und je grösser die zugehörigen Gesammtsummen S, oder eigentlich $\frac{S}{4}$ sind. Die Endsummen lehren, dass, während von 300 Periheldurchgängen auf ein Vierteljahr im Durchschnitt 75 entfallen, dem Perihelvierteljahr 136 entstammen, also ein Überschuss von 61, somit von 81 Procent.

Betrachtet man das Schema etwas genauer, so sieht man, dass zur Bildung des Maximums in der Nähe von $l = 270°$ nur die Sommermonate beitragen, welche sonst im ganzen Jahre spärlich vertreten sind, und dass ein Ausfall oder auch nur eine Verringerung dieser Zahlen das Übergewicht dieser Perihellängen aufheben würde; ebenso zeigt sich, dass das Maximum bei $l = 90°$ durch die Wintermonate hervorgerufen wird.

Dass die zu $l = 160° - 190°$ gehörende Zahl M ausnahmsweise kleiner als $\frac{S}{4}$ ist, hat allerdings wenig zu sagen, weil dieses Minus durch das Plus der beiden Nachbarzahlen (oben und unten) wieder aufgehoben wird. Dennoch scheint der Umstand, dass hier die Regel nicht bestätigt wird, einen inneren Grund zu haben und rührt vermuthlich daher, dass an dieser Stelle jene Perihele ihr Maximum haben sollen, die in die Frühlingsmonate fallen. Nach unserer Regel erzeugt sowohl der nördlichste als der südlichste Sonnenstand ein Maximum der Perihellängen, der Äquatorstand ist aber von jeder dieser beiden Bedingungen weit entfernt und kann daher nicht leicht ein Maximum verursachen. In der That zeigt ein Blick auf das Schema, dass bei $l = 160° - 190°$ fast alle Monate des Jahres ziemlich gleichmässig mit Periheldurchgängen besetzt sind. Dieselbe Erscheinung sollte sich nun auch im Herbst, also bei

$l = 340° - 10°$ geltend machen. Betrachtet man aber das Schema, so zeigt sich keine solche Gleichförmigkeit, sondern ein ganz regelrecht vom September herstammendes Übergewicht. Dieses wird aber wohl nur auf unsere ruhig klare Herbstzeit zurückzuführen sein und würde sich unter anderen Witterungsverhältnissen wahrscheinlich ebenso wenig wie im Frühling bemerkbar machen. Es sprechen also die wenigen Ausnahmen eher für, als gegen die Regel.

Besieht man die Periheldistanzen jener in der Nähe von $l = 90°$ befindlichen Kometen, die mit einem M bezeichnet sind, so zeigt sich sofort, dass sie ziemlich gross sind (im Mittel $q = 0 \cdot 9$), und dass daher diese Kometen wirklich die Eigenschaft der im Winter hauptsächlich zur Wahrnehmung gelangenden Kometen besitzen. Dagegen haben die in der Nähe von $l = 270°$ liegenden, mit M bezeichneten Kometen grösstentheils mittlere Periheldistanzen (im Mittel 0·6 oder 0·7), genügen also der Forderung, dass sie ihr Perihel meistens innerhalb der Erdbahn passiren. Die mit m_0 oder m_1 bezeichneten Kometen haben im Mittel $q = 0 \cdot 4$.

Übrigens findet man in dem Verzeichniss manche Kometen, die sich anders verhalten haben, als es nach der Grösse der Periheldistanz zu erwarten wäre. Solche Ausnahmen haben ihren Grund in Eigenheiten der Bahn, die nicht häufig vorkommen; entweder ist ihre Periheldistanz sehr gross (gegen 2 und noch grösser) oder ihre Bahnaxe steht auf der Ekliptik nahezu senkrecht (d. h. die Breite b rückt gegen 90°). Solche Kometen, die also gegen die Regel ein Maximum verstärken, sind: 1747, 1846 Mai 27., 1851 Sept. 30., 1860 März 5. und 1880 Juli 1.

Hält man sich aber vor Augen, dass meine Erwägungen nicht für die Gesammtzahl, sondern nur für die Mehrzahl der Kometen Geltung haben sollen, so können solche Fälle eben nur als Ausnahmen betrachtet werden, welche die Richtigkeit der Regel nicht beeinträchtigen.

Es muss auch hervorgehoben werden, dass bei Anlegung des vorigen Schemas, also auch bei der Bezeichnung der Kometen mit den Buchstaben M oder m nur der Standpunkt der Nordhemisphäre in Betracht gezogen worden ist. In Wirklichkeit sind aber manche Kometen ausschliesslich der Südhemisphäre

zuzuzählen, sollten also, wenn sie für die Regel sprechen, entgegengesetzt bezeichnet werden. So müssten vom Gesichtspunkt der Südhemisphäre z. B. die Kometen 1865 Jänn. 14. und 1883 Dec. 25. nicht mit dem Buchstaben M_1, sondern mit m_1 versehen werden. Durch diese Unterscheidung würde sich die Bestätigung meiner Folgerungen noch etwas besser gestalten, doch lässt sich eine consequente Ausscheidung solcher Kometen nicht durchführen; denn manchmal ist ein Komet auf der nördlichen Hemisphäre gefunden worden, der auf der südlichen leichter zu entdecken gewesen wäre, und ausserdem ist bei einigen Kometen kaum zu entscheiden, ob man ihre Entdeckung ausschliesslich nur einer der beiden Hemisphären zuschreiben soll.

Um mich zu versichern, dass die in unserem Sommer durch das Perihel gehenden Kometen wirklich der Mehrzahl nach in unserer Circumpolargegend des Himmels gefunden werden, habe ich für die Kometen, deren Perihellänge zwischen 240° und 300° liegt, nachgesehen, in welchem Sternbild sie entdeckt oder wo dies nicht nachzuweisen ist, beobachtet worden sind. Da zeigen sich nun die Sternbilder Cassiopeia, Camelopardalis, Draco, Cepheus, Perseus, Auriga, Lynx und Ursa major am häufigsten vertreten, also durchgehends solche, die im Sommer eine geringe Elongation von der Sonne (im Durchschnitt etwa 30°) haben und für unsere Breiten auch in der vollen Nacht über dem Horizont sind. Die übrigen vertheilen sich auf die Sternbilder der Ekliptik oder solche, die im Sommer der Sonne nahezu gegenüber stehen.

Will man die kleinen Zufälligkeiten, die im letzten Schema enthalten sein mögen, mehr verwischen, so empfiehlt es sich, statt der Intervalle von 30° Länge grössere, etwa von 90° Länge, in Betracht zu ziehen. Ich habe ein solches Schema zusammengestellt, worin jetzt, wie zu erwarten stand, thatsächlich die Zahlen M in allen Längengraden über die Zahlen $\frac{S}{4}$ überwiegen. Eine Wiedergabe desselben unterlasse ich; nur das Eine sei angeführt, dass die Summe der Zahlen $\frac{S}{4}$ von der Summe der Zahlen M in etwas geringerem Grade als nach dem vorigen Schema überboten wird, was vermuthlich andeutet, dass bei

Vergrösserung des Spielraumes die Beziehung zwischen Perihellänge und Perihelzeit nicht mehr so häufig erfüllt wird, wie bei strengem Festhalten an der Relation $l = L_0 \pm 180°$.

Nachdem nun die Richtigkeit der aufgestellten Sätze an der Gesammtzahl der Kometen geprüft ist, sollen zu diesem Zweck auch die Verzeichnisse von Houzeau und Svedstrup herangezogen werden.

Das Verzeichniss von Houzeau enthält 209 Kometen, deren letzter 1860 III ist; ausgeschlossen sind die Kometen mit kurzer Umlaufszeit und jene älteren Kometen, deren Bahnen besonders unsicher sind.

Im Verzeichniss von Svedstrup sind alle Kometen vor 1577 weggelasen, ebenso diejenigen, deren Excentricität kleiner als 0·995 ist. Dieses Verzeichniss reicht bis Ende 1881 und enthält 207, oder richtiger, da der Komet 1880 V doppelt gezählt ist (einmal mit der richtigen, einmal mit einer unrichtigen Perihellänge), 206 Kometen. Beiden Zusammenstellungen sind 157 Kometen gemeinsam; da Svedstrup 49 Kometen hat, die bei Houzeau fehlen, andererseits aber bei ihm 52 weggefallen sind, ist es interessant zu sehen, dass auch bei einer vorsätzlichen Auswahl die obigen Sätze ihre Giltigkeit behalten.

Vorerst sei noch bemerkt, dass in jedem dieser Verzeichnisse einige Perihelpositionen durch grosse Fehler entstellt sind. Houzeau hat die Bahnelemente dem Kometenverzeichnisse entnommen, welches der 5. Auflage von Mädler's „Wunderbau des Weltalls“ beigegeben ist und hat von den darin enthaltenen Fehlern allerdings einige, aber bei weitem nicht alle beseitigt. So sind, um nur die gröbsten anzuführen, folgende Irrthümer zu corrigiren: Der Lauf der Kometen 1780 I und 1852 II ist nicht direct, sondern retrograd; bei der Neigung der unmittelbar nach einander folgenden drei Kometen 1668, 1672 und 1677 sind beim Druck die Zehner der Grade ausgefallen; beim Kometen 1859 ist die Länge des Perihels π, die sonst immer nach der alten Zählweise gegeben ist, ausnahmsweise nach der neuen angesetzt. Ferner ist nicht beachtet worden, dass die von Peirce berechneten Bahnen älterer Kometen schon auf das Äquinoctium 1850·0 bezogen sind.

In dem Verzeichnisse von Svedstrup sind die Perihelpositionen der folgenden Kometen unrichtig: 1847 Aug. 9 ($q =$ 1·48), 1871 Juli 27, 1873 Oct. 1, 1874 Oct. 18, 1877 April 18, 1877 Juni 27 und 1881 Juni 16. Durch Einführung der richtigen Positionen würden sich also auch die von Svedstrup für die Lage der Verdichtungskreise abgeleiteten Zahlen einigermassen ändern.

Die von Houzeau benützten Kometen, im obigen Verzeichniss mit *h* bezeichnet, liefern folgendes Perihel-Schema:

Perihel-Länge	Jänner	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August	Sept.	Oct.	Nov.	Dec.	*S*	$\frac{S}{4}$	*M*	*D*
10°— 40°	2	1	1	1	1	1	—	4	4	2	3	—	20	5·00	9	+4·00
40 — 70	3	1	3	1	—	—	1	—	—	2	5	2	18	4·50	9	+4·50
70 —100	7	1	1	—	2	1	—	—	4	2	3	1	22	5·50	11	+5·50
100 —130	4	—	2	3	1	1	2	—	1	5	1	3	23	5·75	7	+1·25
130 —160	—	5	1	2	—	—	—	—	—	2	—	3	13	3·25	6	+2·75
160 —190	2	2	1	1	2	2	2	1	—	1	1	1	16	4·00	4	0·00
190 —220	—	3	2	2	4	1	—	—	1	—	1	—	14	3·50	8	+4·50
220 —250	—	—	2	3	2	3	3	1	4	—	2	—	20	5·00	8	+3·00
250 —280	—	1	2	1	2	5	3	—	4	2	4	1	25	6·25	10	+3·75
280 —310	1	1	—	1	2	2	2	—	—	1	2	2	14	3·50	4	+0·50
310 —340	1	—	1	—	—	1	1	3	2	—	—	2	11	2·75	6	+3·25
340 — 10	—	1	—	2	1	1	—	1	3	2	1	1	13	3·25	6	+2·75
Summe	20	16	16	17	17	18	14	10	23	19	23	16	209	52·25	88	+35·75

Aus den von Svedstrup benützten, im Verzeichnisse mit *s* bezeichneten Kometen wurde nachstehendes Perihel-Schema gebildet:

Perihel-Länge	Jänner	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August	Sept.	Oct.	Nov.	Dec.	*S*	$\frac{S}{4}$	*M*	*D*
10°— 40°	2	1	1	1	1	—	—	2	4	1	2	—	15	3·75	7	+3·25
40 — 70	3	—	2	2	—	1	1	—	1	1	3	2	16	4·00	6	+2·00
70 —100	5	—	—	—	2	1	2	—	4	2	4	2	22	5·50	11	+5·50
100 —130	3	—	2	3	1	2	—	—	1	2	1	3	18	4·50	6	+1·50
130 —160	—	5	1	1	—	—	—	—	—	2	—	5	14	3·50	6	+2·50
160 —190	2	1	1	1	2	1	3	1	—	2	1	2	17	4·25	3	—1·25
190 —220	1	2	2	2	3	1	—	—	—	—	1	—	12	3·00	7	+4·00
220 —250	—	—	1	3	1	2	3	1	4	1	3	—	19	4·75	6	+1·25
250 —280	—	1	2	3	2	6	3	—	4	3	4	1	29	7·25	11	+3·75
280 —310	1	1	2	1	2	3	3	1	—	1	—	2	17	4·25	7	+2·75
310 —340	1	—	1	—	—	1	1	4	1	1	—	4	14	3·50	6	+2·50
340 — 10	—	1	—	1	1	—	—	2	4	1	1	2	13	3·25	7	+3·75
Summe	18	12	15	18	15	18	16	11	23	17	20	23	206	51·50	83	+31·50

Vergleicht man diese beiden Zusammenstellungen mit dem vorigen Schema, welches 300 Kometen umfasst, so zeigt sich sofort, dass die Zahlen wohl kleiner geworden, ihre wechselseitigen Beziehungen aber fast dieselben geblieben sind. In dem einen Schema wird die Summe $\frac{S}{4}$ von M um $35^3/_4$, in dem anderen um $31^1/_2$ übertroffen, was dort 68 Procent, hier 61 Procent ausmacht, während dieser Überschuss beim vorigen Schema mehr, nämlich 81 Procent beträgt.

Dieses Plus rührt hauptsächlich von den in den zwei letzten Zusammenstellungen fehlenden Kometen mit kurzer Periode her, ein Umstand, der beachtenswerth ist, weil er lehrt, dass diese Kometen in der ersten Erscheinung, mit welcher sie ja in Rechnung gezogen wurden, unter sehr günstigen Sichtbarkeitsverhältnissen gefunden worden sind. Sucht man sie im Perihel-Verzeichniss, worin sie durch ein P gekennzeichnet sind, auf, so sieht man in der That, dass jedem ein M beigesetzt ist.

Die von Houzeau und Svedstrup aufgestellten Verzeichnisse habe ich gewählt, um meine Erklärung der Perihelverdichtungen gerade durch jene Kometen bestätigen zu lassen, welche von anderer Seite zur Berechnung der Orte dieser Verdichtungen verwendet worden sind.

Will man sehen, ob die grossen Kometen für sich allein, also vor allen die Kometen der früheren Jahrhunderte, ebenfalls die aufgestellten Bedingungen erfüllen, so braucht man nur für diese Kometen ein den drei vorhergehenden analoges Schema anzulegen. Die Folgerungen werden dadurch in der That bestätigt, allerdings in minder auffallendem Grade, weil erstens solche Kometen nur spärlich vorkommen, und zweitens manche von ihnen blos ihrer besonderen Grösse wegen für uns sichtbar geworden sind. Ein solches Schema mitzutheilen, ist wohl nicht nöthig, weil schon aus dem Perihelverzeichniss zu ersehen ist, dass unter den mit einem M bezeichneten Kometen verhältnissmässig viele auch den früheren Jahrhunderten angehören. Eigentlich ist eine solche Bestätigung zu erwarten, denn die für die Auffindung lichtschwacher Kometen durch das Fernrohr geltenden Umstände haben wohl im Allgemeinen auch für die Wahrnehmung heller Kometen mit blossem Auge Giltigkeit;

selbstverständlich müssen aber Gestirne, die nicht erst in Folge ihrer Erd- oder Sonnennähe hell erscheinen, sondern an sich gross sind, z.B. der September-Komet 1882, ausser Acht gelassen werden.

Fasst man den wesentlichen Inhalt der vorliegenden Abhandlung kurz zusammen, so lässt er sich in folgender Weise darstellen.

Von den zu unserer Wahrnehmung gelangenden Kometen überwiegen erfahrungsgemäss diejenigen, deren Perihelpunkte in der Nähe der Erde liegen; für diese ist die heliocentrische Länge des Perihels ungefähr so gross, wie die während des Periheldurchganges stattfindende heliocentrische Länge der Erde. Je weiter sich die Kometen von dieser Bedingung entfernen, um so unwahrscheinlicher wird im Allgemeinen ihre Auffindung. Das Übergewicht der Kometenbahnen, bei denen dieser Zusammenhang zwischen Perihelzeit und Perihellänge besteht, wird sich um so stärker bemerkbar machen, je mehr wir unter den durch das Perihel gehenden Kometen aufzufinden vermögen.

Für die Nordhemisphäre ist diese Möglichkeit im Sommer am grössten, weil uns dann Partien des Himmels, die von der Sonne nur geringe Elongation haben und das Hauptgebiet bedeutender Helligkeitsentwicklungen der Kometen bilden, am leichtesten zugänglich sind. In etwas minderem Grade ist diese Möglichkeit im Winter vorhanden, wo wir Kometen in sehr grossen Elongationen von der Sonne, ja sogar in der Opposition beobachten können. Durch die ersteren entsteht eine Häufung der Perihele bei 270°, durch die letzteren bei 90° Länge.

Die Kometen mit kleiner Periheldistanz verhalten sich gerade entgegengesetzt, da wir sie nicht in der Sonnennähe, sondern gewöhnlich gegen die Sonnenferne hin wahrnehmen. Ihre Perihelanhäufungen treten aber weit weniger zu Tage, weil die Zahl solcher Kometen nur gering ist.

Die auf der Südhemisphäre der Erde gefundenen Kometen werden dieselbe Eigenthümlichkeit zeigen, nur mit dem Unterschied, dass eine Verschiebung um 180° Länge eintritt, so zwar,

dass der Sommer die Perihele bei 90°, der Winter die Perihele bei 270° häuft; das Gegentheil gilt natürlich wieder von den Kometen mit kleiner Periheldistanz.

Es kann also die ausgesprochene Neigung der grossen Axen der Kometenbahnen, sich in der heliocentrischen Länge 90° und 270° dichter, als an anderen Stellen anzusammeln, durch Verhältnisse rein terrestrischer Natur erklärt werden, und somit liefert diese Anhäufung keinen Beweis für die Eigenbewegung der Sonne und den extrasolaren Ursprung der Kometen.

Über Primzahlen.

Von dem c. M. Leopold Gegenbauer.

Herr Bugajef hat in einer in russischer Sprache publicirten zahlentheoretischen Abhandlung, von welcher ein Auszug im zehnten Bande des Bulletin des sciences mathématiques et astronomiques von Darboux enthalten ist, folgenden Satz mitgetheilt:

Bezeichnet $\mathfrak{Q}_2(n)$ die Anzahl aller durch kein Quadrat (ausser 1) theilbaren Zahlen des Intervalles $1\ldots n$, $\tilde{\omega}(n)$ die Anzahl der verschiedenen in n enthaltenen Primzahlen, hat ferner $\lambda(n)$ den Werth $+1$ oder -1, je nachdem n aus einer geraden oder ungeraden Anzahl von (gleichen oder verschiedenen) Primzahlen zusammengesetzt ist, und wird die zahlentheoretische Function $\alpha(n)$ durch folgende Gleichungen definirt:

$$\alpha(1) = 0$$
$$\alpha(n) = 0,$$

wenn n mindestens eine Primzahl in einer höheren als der zweiten, oder mindestens zwei Primzahlen in einer höheren als der ersten Potenz enthält,

$$\alpha(n) = (-1)^{\tilde{\omega}(n)}$$

wenn n eine Primzahl in der zweiten Potenz enthält, und:

$$\alpha(n) = (-1)^{\tilde{\omega}(n)+1}\tilde{\omega}(n)$$

wenn n durch kein Quadrat (ausser 1) theilbar ist, so bestehen für die Anzahl $\Theta(n)$ aller Primzahlen, welche nicht grösser als n sind, folgende Gleichungen:

$$\Theta(n) = \sum_{x=1}^{x=n} \left[\frac{n}{x}\right] \alpha(x)$$

$$\Theta(n) = -\sum_{x=2}^{x=n} \mathfrak{Q}_2\left(\left[\frac{n}{x}\right]\right) \lambda(x)\,\bar{\omega}(x).$$

Dieser Satz ist ein specieller Fall des folgenden allgemeinen Theorems:

Bezeichnet x_λ irgend eine Zahl des Intervalles $1\ldots n$, welche eine bestimmte (durch den Werth von λ charakterisirte) Eigenschaft besitzt, δ_λ einen zu den Zahlen x_λ gehörigen Theiler einer ganzen Zahl m, δ'_k den complementären Divisor, $X(n)$ die Summe jener Werthe, welche die Function $\chi(x)$ annimmt, wenn für x alle Zahlen x_ν gesetzt werden; ist ferner die Function $\gamma(m)$ so beschaffen, dass für alle ganzzahligen Werthepaare x, y die Gleichung:

$$\gamma(xy) = \gamma(x)\gamma(y)$$

besteht und sind die Functionen $\gamma(m)$, $f_1(m)$, $f_2(m)$ durch die Relation:

$$\sum_{\delta_\lambda} f_1(\delta_\lambda) f_2(\delta'_\mu)\gamma(\delta'_\mu) = \gamma(m) \sum_{\delta_\lambda} \frac{f_1(\delta_\lambda) f_2(\delta'_\mu)}{\gamma(\delta_\lambda)} = \mu(m)$$

verbunden, wo die Summation über alle Theiler δ_λ von m auszudehnen ist, deren complementärer Divisor zu den Zahlen x_μ gehört, hat endlich die über alle Divisoren δ_λ von m erstreckte Summe:

$$\sum_{\delta_\lambda} f_1(\delta_\lambda)$$

den Werth $\chi(m)$ oder Null, je nachdem m zu den Zahlen x_ν gehört oder nicht, so besteht für die Summe $F(n)$ jener Werthe, welche die Function $f(x)$ erhält, wenn ihr Argument alle Primzahlen durchläuft, welche nicht grösser als n sind, die Gleichung:

$$F(n) = \sum_{x_\rho} X\left(\left[\frac{n}{x_\rho}\right]\right) \gamma(x_\rho) f_2(x_\rho)$$

wo die Summation über alle Zahlen x_ρ zu erstrecken ist und die

Zahlen x_ρ und die Function $f_3(m)$ durch die Bedingung bestimmt sind, dass die Summe:

$$\sum_{\delta_\mu} \frac{f_2(\delta_\mu) f(\delta')}{\gamma(\delta')}$$

in welcher sich die Summation auf alle Theiler δ_μ von m bezieht, deren complementärer Divisor eine Primzahl ist, den Werth $f_3(m)$ oder Null erhält, je nachdem m zu den Zahlen x_ρ gehört oder nicht.

Von den in diesem allgemeinen Satze enthaltenen speciellen Theoremen mögen die folgenden besonders hervorgehoben werden:

Bezeichnet $\Lambda(n)$ den Überschuss der Anzahl jener Zahlen des Intervalles $1 \ldots n$, welche aus einer geraden Anzahl von (gleichen oder verschiedenen) Primzahlen zusammengesetzt sind, über die Anzahl der übrigen, $F_1(m)$ die Summe jener Werthe, welche die Function $f(x)$ erhält, wenn x alle Primtheiler von m durchläuft, deren complementärer Divisor durch kein Quadrat (ausser 1) theilbar ist, $\overset{(0)}{F_1}(m)$ die Anzahl dieser Primtheiler, so besteht für die Summe $F(n)$ jener Werthe, welche die Function $f(x)$ annimmt, wenn ihr Argument alle Primzahlen durchläuft, welche kleiner als n sind, die Gleichung:

$$F(n) = \sum_{x=1}^{x=n} \Lambda\left(\left[\frac{n}{x}\right]\right) F_1(x),$$

aus welcher sich für die Anzahl $\Theta(n)$ aller Primzahlen, welche nicht grösser als n sind, der Ausdruck:

$$\Theta(n) = \sum_{x=1}^{x=n} \Lambda\left(\left[\frac{n}{x}\right]\right) \overset{(0)}{F_1}(x)$$

ergibt.

Bezeichnet $\Omega(n)$ die Anzahl aller Divisoren der ganzen Zahlen des Intervalles $1 \ldots n$, welche durch kein Quadrat (ausser 1) theilbar sind, $F_2(m)$ die Summe derjenigen Producte, welche man erhält, wenn man den Werth, welchen die Function $f(x)$ an-

nimmt, wenn für x irgend ein Primtheiler der ganzen Zahl m gesetzt wird, mit der Anzahl der Zerlegungen des complementären Divisors in zwei theilerfremde Factoren multiplicirt, $F_2^{(0)}(m)$ die Anzahl der Zerlegungen jener Theiler von m in zwei theilerfremde Factoren, deren complementärer Divisor eine Primzahl ist, und hat $\lambda(x)$ den Werth $+1$ oder -1, je nachdem x aus einer geraden oder ungeraden Anzahl von (gleichen oder verschiedenen) Primzahlen zusammengesetzt ist, so besteht für die Summe $F(n)$ jener Werthe, welche die Function $f(x)$ erhält, wenn ihr Argument alle Primzahlen durchläuft, welche n nicht überschreiten, die Relation:

$$F(n) = -\sum_{x=1}^{x=n} \Omega\left(\left[\frac{n}{x}\right]\right)\lambda(x)\, F_2(x)$$

aus welcher sich für die Anzahl $\Theta(n)$ aller Primzahlen, welche nicht grösser als n sind, der Ausdruck:

$$\Theta(n) = -\sum_{x=1}^{x=n} \Omega\left(\left[\frac{n}{x}\right]\right)\lambda(x) F_2^{(0)}(x)$$

ergibt.

Bezeichnet $T(n)$ die Differenz aus der Anzahl derjenigen durch keine vierte Potenz (ausser 1) theilbaren Zahlen der Reihe $1\ldots n$, in denen eine gerade Anzahl von Primzahlen in keiner höheren, als der zweiten Potenz auftritt und der Anzahl der übrigen durch keine vierte Potenz (ausser 1) theilbaren Zahlen dieses Intervalles, $F_3(m)$ die Summe jener Werthe, welche die Function $f(x)$ annimmt, wenn für x alle Primtheiler von m gesetzt werden, deren complementärer Divisor ein Quadrat ist, $F_3^{(0)}(m)$ die Anzahl der erwähnten Primtheiler von m, so besteht für die Summe $F(n)$ jener Werthe, welche die Function $f(x)$ erhält, wenn ihr Argument alle Primzahlen des Intervalles $1\ldots n$ durchläuft, die Relation:

$$F(n) = \sum_{x=1}^{x=n} T\left(\left[\frac{n}{x}\right]\right) F_3(x),$$

aus welcher sich für die Anzahl $\Theta(n)$ aller im Intervalle $1\ldots n$

befindlichen Primzahlen der Ausdruck:

$$\Theta(n) = \sum_{x=1}^{x=n} T\left(\left[\frac{n}{x}\right]\right) F_3^{(0)}(x)$$

ergibt.

Bezeichnet $F_4(m)$ den Überschuss der Summe jener Werthe, welche die Function $f(x)$ annimmt, wenn ihr Argument alle Primtheiler von m durchläuft, deren complementärer Divisor die r^{te} Potenz eines Productes einer geraden Anzahl von verschiedenen Primzahlen ist, über die Summe derjenigen Werthe, welche die Function $f(x)$ annimmt, wenn für x die übrigen Primtheiler von m gesetzt werden, deren complementärer Divisor die r^{te} Potenz einer durch kein Quadrat (ausser 1) theilbaren Zahl ist, $F_4^{(0)}(m)$ die Differenz aus der Anzahl derjenigen Primtheiler von m, deren complementärer Divisor die r^{te} Potenz eines Productes einer geraden Anzahl von verschiedenen Primzahlen ist und der Anzahl der übrigen Primtheiler von m, deren complementärer Divisor die r^{te} Potenz einer durch kein Quadrat (ausser 1) theilbaren Zahl ist, so besteht für die Summe $F(n)$ jener Werthe, welche die Function $f(x)$ erhält, wenn ihr Argument alle Primzahlen des Intervalles $1 \ldots n$ durchläuft, die Relation:

$$F(n) = \sum_{x=1}^{x=n} \left[\sqrt[r]{\frac{n}{x}}\right] F_4(x),$$

aus welcher sich für die Anzahl $\Theta(n)$ aller Primzahlen, welche nicht grösser als n sind, der Ausdruck:

$$\Theta(n) = \sum_{x=1}^{x=n} \left[\sqrt[r]{\frac{n}{x}}\right] F_4^{(0)}(x)$$

ergibt.

Bezeichnet $\mathfrak{Q}_r(n)$ die Anzahl aller durch keine r^{te} Potenz (ausser 1) theilbaren Zahlen des Intervalles $1 \ldots n$, $F_5(m)$ den Überschuss der Summe jener Werthe, welche die Function $f(x)$ annimmt, wenn ihr Argument alle Primtheiler von m durchläuft, deren complementärer Divisor aus einer beliebigen Anzahl von Primzahlpotenzen mit dem Exponenten kr und einer geraden Anzahl von Potenzen von Primzahlen mit dem Exponenten $k_1 r + 1$

zusammengesetzt ist, über die Summe derjenigen Werthe, welche die Function $f(x)$ annimmt, wenn für x die übrigen Primtheiler von m gesetzt werden, deren complementärer Divisor keine Primzahl in einer Potenz enthält, deren Exponent nach dem Modul r einer der Zahlen 2, 3,.., $r-1$ congruent ist, $F_5^{(0)}(m)$ die Differenz aus der Anzahl derjenigen Primtheiler von m, deren complementärer Divisor aus einer beliebigen Anzahl von Primzahlpotenzen, deren Exponent durch r theilbar ist und einer geraden Anzahl von solchen, deren Exponent die Form $kr+1$ besitzt, zusammengesetzt ist, über die Anzahl der übrigen Primtheiler, deren complementärer Divisor keine Primzahl in einer Potenz enthält, deren Exponent bei der Division durch r einen von 0 oder 1 verschiedenen Rest lässt, so besteht für die Summe $F(n)$ jener Werthe, welche die Function $f(x)$ annimmt, wenn ihr Argument alle im Intervalle $1 \ldots . n$ befindlichen Primzahlen durchläuft, die Gleichung:

$$F(n) = \sum_{x=1}^{x=n} \mathfrak{Q}_r\left(\left[\frac{n}{x}\right]\right) F_5(x),$$

aus welcher sich für die Anzahl $\Theta(n)$ aller Primzahlen, welche nicht grösser als n sind, der Ausdruck:

$$\Theta(n) = \sum_{x=1}^{x=n} \mathfrak{Q}_r\left(\left[\frac{n}{x}\right]\right) F_5^{(0)}(x)$$

ergibt.

Für $r = 2$ kann man dieses Theorem in folgender Weise aussprechen:

Bezeichnet $\mathfrak{Q}_2(n)$ die Anzahl aller durch kein Quadrat (ausser 1) theilbaren Zahlen des Intervalles $1 \ldots n$, $F_6(m)$ die Summe jener Werthe, welche die Function $f(x)$ annimmt, wenn ihr Argument alle Primtheiler von m durchläuft, $\bar{\omega}(m)$ die Anzahl der Primtheiler von m, und hat die Function $\lambda(m)$ den Werth $+1$ oder -1, je nachdem m aus einer geraden oder ungeraden Anzahl von (gleichen oder verschiedenen) Primzahlen zusammengesetzt ist, so besteht für die Summe $F(n)$ jener Werthe, welche

die Function $f(x)$ erhält, wenn ihr Argument alle im Intervalle $1 \ldots n$ befindlichen Primzahlen durchläuft, die Gleichung:

$$F(n) = -\sum_{x=1}^{x=n} \mathfrak{Q}_2\left(\left[\frac{n}{x}\right]\right) F_6(x),$$

aus welcher sich für die Anzahl $\Theta(n)$ aller Primzahlen, welche nicht grösser als n sind, der Ausdruck:

$$\Theta(n) = -\sum_{x=1}^{x=n} \mathfrak{Q}_2\left(\left[\frac{n}{x}\right]\right) \lambda(x)\,\tilde{\omega}(x)$$

ergibt.

Ist:

$$S_k(m) = 1^k + 2^k + 3^k + \ldots + m^k$$

und bezeichnet $F_{7,k}(m)$ die Differenz aus der Summe jener Werthe, welche die Function $\frac{f(x)}{x^k}$ annimmt, wenn ihr Argument alle Primtheiler von m durchläuft, deren complementärer Divisor aus einer geraden Anzahl von verschiedenen Primzahlen zusammengesetzt ist und der Summe jener Werthe, welche diese Function erhält, wenn für x die übrigen Primtheiler von m gesetzt werden, deren complementärer Divisor durch kein Quadrat (ausser 1) theilbar ist, $F^{(0)}_{7,k_1}(m)$ die Differenz aus der Summe der $k_1$ten Potenzen der reciproken Werthe derjenigen Primtheiler der ganzen Zahl m deren complementärer Divisor aus einer, geraden Anzahl von verschiedenen Primzahlen zusammengesetzt ist und der Summe der $k_1$ten Potenzen der reciproken Werthe der übrigen Primtheiler mit durch kein Quadrat (ausser 1) theilbaren complementären Divisor und demnach $F^{(0)}_{7,0}(m)$ den Überschuss der Anzahl der Primtheiler der ersten Art über die Anzahl der Primtheiler der zweiten Art, so besteht für die Summe $F(n)$ jener Werthe, welche die Function $f(x)$ annimmt, wenn ihr Argument alle im Intervalle $1 \ldots . n$ befindlichen Primzahlen durchläuft, die Gleichung:

$$F(n) = \sum_{x=1}^{x=n} S_k\left(\left[\frac{n}{x}\right]\right) x^k F_{7,k}(x),$$

aus welcher für die Summe $\Theta_\nu(n)$ der νten Potenzen aller Primzahlen, welche nicht grösser als n sind, der Ausdruck:

$$\Theta_\nu(n) = \sum_{x=1}^{x=n} S_k\left(\left[\frac{n}{x}\right]\right) x_k F^{(0)}_{7,k-\nu}(x)$$

und speciell:

$$\Theta_k(n) = \sum_{x=1}^{x=n} S_k\left(\left[\frac{n}{x}\right]\right) x^k F^{(0)}_{7,0}(x)$$

$$\Theta_0(n) = \Theta(n) = \sum_{x=1}^{x=n} \left[\frac{n}{x}\right] F^{(0)}_{7,0}(x)$$

folgt.

XXVI. SITZUNG VOM 9. DECEMBER 1886.

Herr Prof. Dr. A. Handl in Czernowitz übersendet folgende Mittheilung: „Über den Farbensinn der Thiere und die Vertheilung der Energie im Spectrum."

Der Secretär legt eine eingesendete Abhandlung von Herrn Dr. K. Bobek in Prag: „Über hyperelliptische Curven" (III. Mittheilung) vor.

Der Secretär spricht über „unterbrochene Gebirgsfaltung" und legt eine Notiz über diesen Gegenstand zur Aufnahme in die Sitzungsberichte vor.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Albrecht, P., Sur la *non-homologie* des poumons des vertébrés pulmonés avec la vessie natatoire des poissons. Paris et Bruxelles, 1886, 8°.

Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf unterschwefligsaures Natron.

Von M. Gläser.

(Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. November 1886.)

Die von Hönig und Zatzek gemachte Mittheilung (Monatshefte VII, 48), dass in neutraler Lösung und Kochhitze das unterschwefligsaure Natron durch Kaliumpermanganat nicht vollständig zu schwefelsaurem Natron oxydirt werde, hat mich veranlasst, die der Oxydation sich entziehenden Mengen des unterschwefligsauren Natrons quantitativ zu bestimmen.

1·2—1·5 Grm. krystallisirtes unterschwefligsaures Natron wurden mit einem Überschusse von Permanganat (1 CC. der Permanganatlösung enthielt 0·007487 Grm. $K_2Mn_2O_8$) bei Kochhitze versetzt und durch 15 bis 20 Minuten im Kochen erhalten; im Filtrate vom braunen Niederschlage wurde der Überschuss des Chamäleons mit Alkohol zerstört, worauf wieder filtrirt und hierauf auf gewöhnliche Weise die Schwefelsäure gefällt wurde. Zu dem Filtrate vom schwefelsauren Baryt wurde Bromwasser zugesetzt und sodann auf circa 100 CC. eingeengt. Der nun erhaltene schwefelsaure Baryt wurde gewogen und hiebei gefunden, dass 1·98—2·69% des unterschwefligsauren Natrons nicht bis zu schwefelsaurem Natron oxydirt wurden.

Zu circa 1·5 Grm. krystallisirtem unterschwefligsauren Natron wurde nun ein Überschuss von Chamäleon — und zwar von derselben Concentration wie bei den vorhergehenden Versuchen — zugesetzt und am Rückflusskühler durch acht bis neun Stunden im Kochen erhalten, worauf die Bestimmung des unoxydirt gebliebenen Natriumthiosulfats so wie früher durch-

geführt wurde. Zwei in dieser Richtung angestellte Versuche ergaben, dass sich 0·21% und 0·30% $Na_2S_2O_3.5H^2O$ der Oxydation entzogen hatten.

Weiters führte ich die Oxydation mit concentrirter Permanganatlösung (1 CC der Lösung enthielt 0·05996 Grm. $K_2Mn_2O_8$) aus. Ich liess in 90 CC. dieser Chamäleonlösung, welche vorher kochend heiss gemacht wurde, 10 CC. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron (1 CC. = 0·30214 Grm. $Na_2S_2O_3.5H_2O$) einfliessen und erhielt hierauf noch durch etwa 15 Minuten im Kochen. In diesem Falle war die Oxydation eine vollständige, zu welchem Resultate schon seiner Zeit G. Brügelmann[1] gelangte.

Hierauf oxydirte ich schliesslich noch unterschwefligsaures Natron in mit kohlensaurem Kali alkalisch gemachter Lösung durch Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur und untersuchte in der oben angegebenen Weise, ob nicht auch hier nach Zusatz von Bromwasser schwefelsaurer Baryt nachzuweisen wäre. Drei derartige Versuche ergaben, dass geringe Mengen vom unterschwefligsauren Natron nicht bis zu schwefelsaurem Natron oxydirt wurden, wesshalb man auch hier die Oxydation keine vollständige nennen könnte.

Aus dem Angeführten ist zu ersehen, dass das Natriumthiosulfat durch Kaliumpermanganat in neutraler Lösung vollständig in Natriumsulfat übergeführt werden kann, was ja von vornherein plausibel war. Dass die Oxydation in alkalischer Lösung rascher und leichter von sich geht, wurde von mir nie bezweifelt oder in Abrede gestellt.

Es soll überhaupt hervorgehoben werden, dass ich nicht — wie Hönig und Zatzek zu meinen scheinen — das Hauptgewicht auf die vollständige Oxydation, als vielmehr auf die Entstehung der Verbindung $KH_3Mn_4O_{10}$ im Niederschlage lege. Auf v. Bemmelen sich berufend, erklären Hönig und Zatzek, dass die durch die Einwirkung oxydirbarer Körper auf Kaliumpermanganat entstehenden Manganite sich durch Auswaschen mit Wasser zersetzen und citiren auch eine Stelle aus der Abhandlung Bem-

---

[1] Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. XXIII, 24.

melens (Journ. f. pr. Ch. 23, 380), wonach die von Morawski und Stingl aufgestellte Verbindung $KH_3Mn_4O_{10}$ nicht constant zusammengesetzt sein soll, da Alder Wright und Menke Niederschläge von anderer Zusammensetzung fanden. Ein nur oberflächliches Durchsehen der Originalabhandlung von A. Wright und Menke[1] ergibt, dass diese Arbeit mit der von Morawski und Stingl in gar keinem Zusammenhange steht; denn auf oxydirbare Körper Chamäleon bei 30—35° C einwirken lassen, heisst wohl nicht bei Kochhitze oxydiren; auch verwandten Wright und Menke bei der Oxydation nicht die genügende Menge von Chamäleon, sondern hatten immer einen Überschuss des reducirenden Körpers. Hingegen übergehen Hönig und Zatzek die Stelle der Bemmelen'schen Abhandlung (pag. 381), welche besagt, dass die nach der Methode von Morawski und Stingl erhaltene Kaliverbindung schon ziemlich widerstandsfähig sei. Diesen Satz möchte ich dahin erweitern, dass ich die besagte Verbindung als vollkommen widerstandsfähig, durch Waschen mit kaltem oder heissen Wasser nicht zersetzbar anspreche.

Hönig und Zatzek theilen auch in ihrem Aufsatze vier Analysen von in alkalischer und in neutraler Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Manganiten mit, welche ganz andere Resultate ergaben, als die von den beiden Autoren in ihrer ersten Abhandlung (Monatshefte IV, 744) publicirten.

Ich kann nicht unerwähnt lassen, dass ich Manganite, welche in alkalischer oder neutraler Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erzeugt wurden, nie der Analyse unterzog und dass sich meine Angaben daher immer auf in neutraler Lösung bei Kochhitze erhaltene Manganite bezogen. Bei diesen aber überzeugte ich mich schon früher (Monatshefte VI, 329), sowie jetzt neuerdings durch zahlreiche Analysen, dass der Mangangehalt constant circa 52% beträgt, und überhaupt, die Zusammensetzung derselben am besten der Formel $KH_3Mn_4O_{10}$ entspricht.

---

[1] Journ. of the Chem. Soc. 1880, IV, 22.

Ich finde daher keine Veranlassung von der von mir seiner Zeit aufgestellten Gleichung

$$3Na_2S_2O_3 + 4K_2Mn_2O_8 + 3H_2O = 2KH_3Mn_4O_{10} + 3Na_2SO_4 + \\ + 3K_2SO_4$$

abzustehen, sondern ich halte im Gegentheil dieselbe sowohl für den bei der Oxydation des unterschwefligsauren Natrons mit concentrirter Kaliumpermanganatlösung bei Kochhitze und in neutraler Lösung verlaufenden Process, als auch für die Hauptreaction, welche bei der Einwirkung von verdünnteren Chamäleonlösungen auf Natriumthiosulfat unter den vorher genannten Umständen verläuft, aufrecht.

XXVII. SITZUNG VOM 16. DECEMBER 1886.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. L. Boltzmann übersendet eine vorläufige Notiz über eine im physikalischen Institute der Universität Graz von Herrn Dr. Franz Streintz ausgeführte Untersuchung: „Über die galvanische Polarisation des Aluminiums."

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über einen Satz aus der Polartheorie der algebraischen Curven", von Herrn Adolf Schwarz, stud. phil. in Wien.
2. „Über den geraden Kreiskegel", von Herrn Fr. Ruth, Assistent an der k. k. Bergakademie in Leoben.
3. „Notiz über einen Ellipsenzirkel", von Herrn Karl Jost, Ingenieur in Wien.

Das w. M. Herr Professor J. Wiesner überreicht eine im pflanzenphysiologischen Institute der Wiener Universität ausgeführte Arbeit von Herrn Fridolin Krasser: „Untersuchungen über das Vorkommen von Eiweiss in der pflanzlichen Zellhaut".

Herr Prof. Dr. A. v. Frisch in Wien überreicht eine Mittheilung, betitelt: „Pasteur's Untersuchungen über das Wuthgift und seine Prophylaxe der Wuthkrankheit."

Herr Dr. Ludwig Merk aus Graz überreicht eine im Institute für Histologie und Embryologie der Universität Graz ausgeführte Arbeit: „Die Mitosen im Centralnervensysteme. Ein Beitrag zur Lehre vom Wachsthume desselben."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Weihrauch, K., Über die dynamischen Centra des Rotations-Ellipsoids, mit Anwendung auf die Erde. Dorpat, 1886; 8°.

Quantitative Reactionen zur Ausmittlung einiger Harze.

Von **M. v. Schmidt** und **F. Erban.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. techn. Hochschule zu Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. November 1886.)

Die Unterscheidung der Harze, wenn sie in natürlichem Zustande vorliegen, unterliegt keiner Schwierigkeit. Wiesner hat in seinem trefflichen Werke [1] eine erschöpfende Charakteristik dieser Körpergruppe gegeben, welche es ermöglicht, die Provenienz irgend welcher Harze mit derselben Sicherheit zu ermitteln, welche die Bestimmung von Mineralien zulässt. Den ersten Anhaltspunkt liefern rein physikalische Eigenschaften: Farbe, Härte, Dichte, Schmelzpunkt etc., welche im Zusammenhang mit der mikroskopischen Structur und der Oberflächenbeschaffenheit in vielen Fällen zur Identificirung ausreichen. An chemischen Reactionen figuriren in der Literatur blos das Verhalten gegen einige Lösungsmittel, gegen Alkalien und concentrirte Schwefelsäure, allenfalls noch der beim Erwärmen und Verbrennen auftretende charakteristische Geruch der meisten Harze.

Die genannten Erkennungsmerkmale verlieren aber mehr oder weniger ihren Werth, sobald die Harze aus ihren Lösungen abgeschieden werden und sind völlig hinfällig, wenn ein Gemenge verschiedener Harze zur Untersuchung kommt.

Wir haben uns daher bemüht, Methoden ausfindig zu machen, welche eine sichere Unterscheidung auch in diesen Fällen noch gestatten und haben in erster Linie jene quantita-

---

[1] „Die Rohstoffe des Pflanzenreiches“, ferner: „Die technisch verwendeten Harze und Gummiarten“.

tiven Reactionen zu verwerthen gesucht, welche Köttstorfer[1] und v. Hübl[2] zum Nachweis der Fette mit Erfolg eingeführt haben. Aus den erhaltenen Zahlenresultaten lassen sich sichere Schlüsse auf die Reinheit der Harze ziehen und bei Gemengen, soferne sie nicht allzuhoch zusammengesetzt sind, auch die Mischungsverhältnisse berechnen, ohne dass man genöthigt wäre, eine wirkliche Trennung durchzuführen.

Es wurden für alle hier abgehandelten Harze drei Constanten ausgemittelt:

1. Die Säurezahl, d. i. die Menge Ätzkali, in Milligrammen ausgedrückt, welche ein Gramm Harz in alkoholischer Lösung zur Absättigung braucht.

2. Die Köttstorfer'sche Zahl, d. i. die in Milligrammen ausgedrückte Menge Ätzkali, welche von einem Gramm Harz beim Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge gebunden wird.

3. Die Jodzahl, d. i. die in Percenten angegebene Menge Jod, welche das Harz aufzunehmen vermag.

Zur Ausmittlung dieser Zahlen sind erforderlich:

1. 95%iger fuselfreier Alkohol als Lösungsmittel.

2. Halbnormal-Salzsäure und Halbnormal-Natronlauge. Den Titer beider Flüssigkeiten gibt man zweckmässig in Grammen Ätzkali an.

3. Halbnormal-Kalilauge in alkoholischer Lösung.

Man löst circa 25 Grm. Ätzkali für je einen Liter der zur bereitenden Lauge in möglichst wenig Wasser, verdünnt mit der entsprechenden Menge fuselfreien Alkohols, schüttelt durch und lässt das Gemisch 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit filtrirt man in die Vorrathsflasche, die man am besten mit einem Kautschukstöpsel verschliesst, durch dessen Bohrung eine 15^{cc} Pipette reicht. Das Rohrende verschliesst man durch einen mit Quetschhahn versehenen Kautschukschlauch.

Mit Hilfe dieser Pipette kann man die Lauge bequem herausheben und abmessen.

---

1 Zeitschrift f. analyt. Chemie, 18, 199.

2 Dingler's Polytechn. Journ., 253, 281.

Der Titer dieser Lösung ist etwas veränderlich, weshalb er vor jeder Versuchsreihe aufs Neue bestimmt werden muss.[1]

4. Phenol-Phtaleïn, eine Lösung 0·5 bis 1 Grm. desselben in einem Liter Alkohol.

5. Jodlösung nach v. Hübl. Es werden einerseits 25 Grm. reines Jod, anderseits 30 Grm. Quecksilberchlorid in 500^{cc} fuselfreiem Alkohol gelöst, die letztere Lösung eventuell filtrirt und mit der Jodlösung vereinigt. Auch der Titer dieser Flüssigkeit ändert sich, namentlich anfangs, sehr beträchtlich und muss daher bei jedem neuen Versuch controlirt werden.

6. Natriumhyposulfitlösung, circa 24 Grm. im Liter enthaltend. Den Titer stellt man nach der Volhard'schen Methode auf eine vorräthige Lösung von Kaliumbichromat. Eine genau gewogene Menge (5—6 Grm.) reines, durch Schmelzen getrocknetes Kaliumbichromat wird in genau einem Liter Wasser aufgelöst. Von dieser Lösung bringt man 25^{cc} in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel, fügt etwa 20^{cc} einer 10%igen Jodkaliumlösung und 10^{cc} rauchende Salzsäure zu und titrirt das freigewordene Jod unter Zusatz von Stärkekleister mit der zu stellenden Hyposulfitlösung. Die in einem Cubikcentimeter enthaltene Menge Bichromat gibt mit $\frac{762}{295\cdot 2}$ multiplicirt, die ausgeschiedene Jodmenge. Enthält beispielsweise 1^{cc} der Lösung a Grm. Kaliumbichromat und wurden m^{cc} zum Versuch verwendet, so sind $m \,.\, a \,.\, \frac{762}{295\cdot 2}$ Grm. Jod in Reaction getreten; waren zum Titriren n^{cc} der Hyposulfitlösung erforderlich, so entspricht 1^{cc} davon $\frac{m}{n}\, a \,.\, \frac{762}{295\cdot 2}$ Grm. Jod.

7. Jodkaliumlösung, 1 Theil Jodkalium auf 10 Theile Wasser.

8. Stärkelösung, u. z. frisch bereiteter 1%iger Kleister.

---

[1] Es ist von Wichtigkeit, den Titer der Lauge unter denselben Umständen zu ermitteln, bei welchen die Bestimmung der Köttstorfer'schen Zahl vorgenommen wird. Man bringt 25^{cc} der Lauge in ein Kölbchen, verdünnt mit 100^{cc} Alkohol, erhitzt zum Sieden und titrirt die heisse Lösung unter Zusatz von Phenol-Phtaleïn mit Salzsäure auf farblos.

Ausmittlung von Harzen in festem Zustande.

I. Bestimmung der Säurezahl.

Man wägt circa 1 Grm. des feingepulverten Harzes auf einem Hornschiffchen ab, bringt es in einen weithalsigen Kolben und kocht es mit 95%igem Alkohol einige Zeit am Rückflusskühler. Findet eine vollständige Auflösung statt, so wird die heisse Lösung mit 5^{cc} Phenol-Phtaleïn versetzt und mit Natronlauge bis zur bleibenden Rothfärbung titrirt. Da der Titer der Lauge auf Ätzkali gestellt ist, so gibt er, mit der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter multiplicirt, sofort die Menge des gebundenen Alkalis; wird diese in Permillen der angewandten Harzsubstanz ausgedrückt, so erhält man die gesuchte Säurezahl.

Viele Harze lösen sich nur zum Theile in Alkohol; ein Abfiltriren des ungelösten Antheiles ist aber in diesem Falle nicht von Nöthen, wir haben uns vielmehr überzeugt, dass es vollkommen gleichgültig ist, ob man das Filtrat oder die Lösung sammt dem Rückstand titrirt. Selbst wenn dieser verseifbar ist, bedingt der geringe Alkaliüberschuss am Ende der Reaction keinen merkbaren Fehler.

Enthält ein Harz fremde Einschlüsse, so bedarf das ursprüngliche Gewicht einer Correctur. Bei den in Alkohol völlig löslichen Harzen filtrirt man die heisse Lösung durch ein tarirtes Filter, wäscht den Rückstand mit heissem Alkohol, trocknet ihn bei 100° und bringt sein Gewicht von dem der Probe in Abzug. Über das Verfahren, welches man einzuschlagen hat, wenn das verunreinigte Harz in Alkohol nur theilweise oder gar nicht löslich ist, sei vorläufig nur bemerkt, dass man in diesem Falle Terpentinöl als Lösungsmittel verwendet. Man filtrirt, wägt den Rückstand und behandelt das Filtrat nach der weiter unten zu besprechenden Methode der Untersuchung von Harzlösungen.

Schwierigkeiten ergeben sich bei der Ermittlung der Säurezahl nur dann, wenn die Lösung des Harzes dunkel gefärbt ist, wie bei Schellack und Storax; ganz unmöglich ist eine Titrirung bei Drachenblut.

In der ersten Spalte der folgenden Tabelle sind die Säurezahlen der wichtigsten Harze verzeichnet. Da einige von diesen

behufs ihrer Verwendung in der Lackfabrikation einer theilweisen Destillation oder einem Schmelzprozess unterworfen werden, so haben wir auch diese Producte dargestellt und in den Bereich der Untersuchung gezogen, um so mehr, als diese Harze durch ihre geringe Löslichkeit in natürlichem Zustande die Bestimmung einer Säurezahl illusorisch machen. Zum Schmelzen benutzten wir einen geräumigen Porzellantiegel, der in einem grösseren Kupfertiegel auf Sand gestellt wurde. Das fein gepulverte Harz wurde darin unter Umrühren so lange erhitzt, bis es sich gleichmässig flüssig zeigte und hierauf rasch ausgegossen.

II. Bestimmung der Köttstorfer'schen Zahl.

Circa ein Gramm des zu untersuchenden Harzes wird in einem weithalsigen Kölbchen mit 25^{cc} alkoholischer Kalilauge 5 bis 15 Minuten am Rückflusskühler gekocht. Man verdünnt hierauf mit 100^{cc} Alkohol, erhitzt neuerdings zum Sieden und titrirt den Alkaliüberschuss mit Salzsäure zurück. Als Indicator verwendet man auch hier Phenol-Phtaleïn. Die verbrauchte Menge Ätzkali, auf Permille des Harzes umgerechnet, gibt die gesuchte Zahl.

Ist das Harz mit Sand, Holzstückchen u. dgl. verunreinigt, so löst man es zunächst in Alkohol, filtrirt und bringt die Menge des Rückstandes vom Gewicht der Substanz in Abzug. Das Filtrat wird wie früher verseift und titrirt.

Die Lösungen der Harzseifen sind meist dunkler gefärbt als die alkoholische Lösung und daher schwieriger zu titriren. Bei Schellak werden die Zahlen bereits etwas unsicher, für Gummigut und Drachenblut sind sie überhaupt nicht bestimmbar.

In allen Fällen liegt die Köttstorfer'sche Zahl höher als die Säurezahl. Der Grund hiefür mag darin liegen, dass durch die kochende Lauge Säureanhydride zerlegt werden, welche unter den Umständen, bei welchen die Ausmittlung der Säurezahl erfolgt, auf die Natronlauge nicht reagiren.

III. Bestimmung der Jodzahl.

Zur Ermittlung der Jodzahl löst man 1 Grm. des Harzes durch Kochen mit 50^{cc} fusselfreien Alkohols, überleert in eine Schüttelflasche und spült mit Alkohol nach. In manchen Fällen

ist es zweckmässig, die Auflösung in der Flasche selbst vorzunehmen, da ein etwa verbleibender Rest leicht an die Kolbenwände anschmilzt und schwer davon zu trennen ist. Harze, welche sich in Alkohol nicht vollständig lösen, können sammt dem unlöslichen Antheil jodirt oder zuvor davon befreit werden. Man erhält im ersten Falle höhere Zahlen, u. z. ist die Differenz in manchen Fällen sehr bedeutend und charakteristisch.

Die auf was immmer für eine Art gewonnene Lösung des Harzes lässt man vollständig erkalten und versetzt hierauf mit 25^{cc} der Jodlösung. Tritt bald Entfärbung ein, so fügt man neuerdings Jodlösung zu, bis das Gemisch nach längerem Stehen deutlich rothbraun gefärbt bleibt. Nach Verlauf von 24 Stunden wird der Jodüberschuss zurücktitrirt. Zunächst wird so viel Jodkaliumlösung zugefügt, dass beim Verdünnen mit Wasser sich weder Jod noch Quecksilberjodid ausscheidet; einen allzugrossen Überschuss vermeide man. Hat man mit der 5- bis 6-fachen Menge Wasser verdünnt und sich nur das Harz in Flocken abgeschieden, so versetzt man mit Stärkekleister und titrirt mit Natriumhyposulfit auf farblos. In der angegebenen Verdünnung wirkt der Alkohol nicht mehr störend auf die Jodamylumbildung ein. Die anfangs grüne oder schwärzliche Farbe der Lösung wird später violett und schlägt schliesslich durch einen blauen oder röthlichen Übergangston in farblos um. War zu viel Jodkalium zugegen, so tritt an Stelle der blauen Reaction eine entschieden rothe Färbung auf, deren Ubergang in farblos weniger scharf ist. Das meist oben auf schwimmende, gelb bis braun gefärbte Harz beeinträchtigt im Allgemeinen nicht die Schärfe des Farbenwechsels. Nur bei Drachenblut bleibt die Flüssigkeit ziegelroth, bei Gummigutt blassgrün.

Gleichzeitig mit der Titrirung der Probe ermittelt man den Gehalt der Jodlösung. Man erfährt hieraus die Menge Jod, welche zu Beginn der Operation in der zum Versuch verwendeten Quantität derselben vorhanden war. Die Differenz beider Bestimmungen liefert, in Percenten ausgedrückt, die Jodzahl.

Die folgende Tabelle enthält die Säurezahlen, Köttstorfer'schen- und Jodzahlen der wichtigsten technisch verwendeten Harze. Die Differenz der beiden erstgenannten Zahlen ist hier als „Ätherzahl“ verzeichnet, weil sich dieser Ausdruck bei den analogen Methoden zur Ausmittlung der Fette bereits eingebür-

gert hat. Auf Harze angewendet, hat diese Bezeichnung wenig Sinn und würde passender in „Anhydridzahl“ umgeändert.

Tabelle I. **Säure-, Köttstorfer'sche-Äther- und Jodzahlen der natürlichen und einiger geschmolzenen Harze.**

Harz	Säure-zahl	Kött-storfer'-scheZahl	Äther-zahl	Jodzahl mit Rückstd.	Jodzahl ohne Rückstd.
Colophonium (inländisch)	146·5 145·5	168·2 166·0	22·7 19·5	—	116·8 114·6
Sandarac	141·4 138·7	174·4 170·0	35·7 28·6	—	66·8 63·8
Benzoë	136·3 134·1	164·7 164·5	30·6 28·2	—	57·4 56·6
Storax	130·6 128·5	205·6 191·0	77·1 60·4	64·7	58·6
Copal von Angola, weiss, geschmolzen	93·6 93·4	118·8 117·8	25·4 24·2	44·9	41·6
Gummigutt	81·2 79 4	Unbestimmbar	Unbestimmbar	70·9	70·0
Venetianischer Terpentin	70·1 69·3	102·6 96·4	33·3 26·3	— —	145·3 141·9
Schellack braun . . .	65·1	213·3	153·3	8·3	6·0
Schellack orange . . .	60·0	211·6	146·5	—	0
Mastix	64·5 63·6	93·8 92·3	30·2 27·8	64·4 64·2	53·2 53·1
Dammar	33·0 30·6	47·1 46·5	16·5 13·5	63·6 63·5	64·1 60·5
Copal von Angola, roth, geschmolzen	30·5 30·0	110·7 109·8	80·7 79·3	34·8	22·3
Elemi	22·3 22·0	25·1 24·0	3·1 1·7	— —	85·1 80·9
Drachenblut	Unbestimmbar	Unbestimmbar	Unbestimmbar	72·4	55·5
Copal von Angola, roth	—	148·0 146·4	—	—	—
Bernstein	—	145·0 144·6	—	—	—
Copal von Angola, weiss	—	132·2 129·7	—	—	—
Copal von Zanzibar . .	—	92·4 89·6	—	—	—
Bernstein geschmolzen .	0	38·2 33·9	—	4·8	3·3
Copal von Zanzibar, geschmolzen	0	36·8 34·6	—	12·6	7·6
Asphalt	0	8·1 1·3	—	22·2	3·5

Untersuchung von Harzlösungen.

In der Mehrzahl der Fälle kommen die Harze in Weingeist oder Terpentinöl gelöst zur Untersuchung. Bei gemischten Lacken combinirt man häufig beide Lösungsmittel.[1] In beiden Fällen ist die Abscheidung des Harzes die erste Aufgabe. Die Entfernung des Lösungsmittels durch blosses Eindampfen und nachheriges Trocknen des Rückstandes haben wir als eine sehr zeitraubende Operation erkannt, da das geschmolzene Harz die letzten Reste mit grosser Hartnäckigkeit zurückhält. Dagegen führt eine Destillation mit Wasserdampf ziemlich rasch und vollständig zum Ziele, selbst wenn man von der Anwendung gespannter Dämpfe absieht. Wir benützten dazu einen dünnwandigen Kupferkessel von etwa 5 Liter Inhalt, in dessen Deckel sich zwei Öffnungen für Korke befinden. Durch den einen führt ein entsprechend gebogenes Glasrohr in die Retorte, der zweite verschliesst die zum Nachfüllen von Wasser bestimmte Öffnung und wird gelüftet, um bei einer Unterbrechung der Destillation ein Zurücksaugen zu verhindern. Die Retorte fasst circa 500^{cc} und wird zu $^1/_3$ mit der Harzlösung beschickt. Das Dampfleitungsrohr tritt durch einen Kork (nicht Kautschuk, weil dieser von Terpentinöldämpfen stark angegriffen wird) in die Tubulatur der Retorte und endet in der Mitte des Bodens, also an der tiefsten Stelle. Ein Kühlapparat verbindet den nach aufwärts gerichteten Retortenhals mit der Vorlage.

Um eine allzureichliche Condensation von Wasserdampf zu verhüten, stellt man die Retorte auf ein Wasserbad, welches aber erst angehitzt werden darf, wenn die Destillation bereits im Gange ist. Unterlässt man diese Vorsicht, so sammelt sich das Harz als zähflüssige Masse am Boden der Retorte und erschwert den Durchgang des Dampfstromes. Ist dieser Fall eingetreten, so bleibt nichts übrig, als zu unterbrechen und etwas heisses Wasser nachzufüllen. Wenn hingegen die Operation so geleitet wird, dass von vorn herein genügend Condensationswasser zugegen ist, so scheidet sich das Harz meist feinflockig aus und wird in wirbelnder Bewegung erhalten.

---

[1] Von den unter Zusatz von Leinöl hergestellten sogenannten fetten Lacken haben wir vorläufig abgesehen.

Die Destillation muss solange fortgesetzt werden bis kein Lösungsmittel mehr übergeht und bis das Destillat nicht mehr sauer reagirt. Wir haben dies in der Weise controlirt, dass wir von Zeit zu Zeit 100^{cc} desselben mit Phenol-Phtaleïn und Zehntel-Normalnatronlauge titrirten. Bewirkt der erste Tropfen eine bleibende Rothfärbung, so kann man die Destillation als beendet ansehen. Man entleert dann den Retorteninhalt in eine Porzellanschale, wobei es meist gelingt, dass zähflüssige Harz ziemlich vollständig zu gewinnen. Die etwa verbleibenden Reste lassen sich nach dem Erkalten mit einem starken Draht von den Wänden lösen. Das erkaltete Harz wird zunächst durch Abpressen zwischen Filtrirpapier von der grössten Menge Wasser befreit, hierauf in den Trockenschrank gebracht und mindestens 12 Stunden lang bei 100° erhitzt. Harze, welche bei dieser Temperatur schmelzen, schäumen in Folge der Wasserabgabe, so dass man an dem ruhigen Fluss der Masse die völlige Trockenheit leicht erkennen kann. Schmilzt das Harz über 100°, so wird es fein gepulvert und das Trocknen unterliegt dann keiner Schwierigkeit.

Die auf solche Weise abgeschiedenen Harze können nach den zuvor erörterten Methoden weiter untersucht werden. Doch differiren die erhaltenen Zahlen nicht unerheblich mit jenen der natürlichen Harze, weshalb wir sie unter diesen Umständen neuerdings bestimmen mussten. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Es zeigt sich, dass fast bei allen Harzen die Säure- und die Köttstorfer'sche Zahl sinkt, womit die saure Reaction des Destillates im Zusammenhang steht. (Die Erhöhung dieser Zahlen bei Elemi und Terpentin ist nur eine scheinbare, durch den Abgang des ätherischen Öles bedingte.) Dagegen erfahren die Jodzahlen bei manchen Harzen eine Steigerung. Merkwürdigerweise ändern sich in einigen Fällen auch die Löslichkeitsverhältnisse der Harze, wie weiter unten gezeigt werden wird.

Tabelle II. **Säure-, Köttstorfer'sche-, Äther- und Jodzahlen der Harze,** nachdem sie durch Wasserdampf aus ihren Lösungen abgeschieden wurden.

Harz	Säurezahl	Köttstorfer'sche Zahl	Ätherzahl	Jodzahl mit Rückstand	Jodzahl ohne Rückstand	Anmerkung
Sandarac	139·7 137·9	167·8 167·3	29·9 27·6	— —	90·1 79·7	Aus alkoholischer Lösung.
Colophonium, inländisch	130·4 127·0	146·8 146·2	19·8 15·8	— —	109·6 107·4	Aus der Lösung in Terpentinöl.
Copal von Angola, weiss, geschmolzen	81·8 81·4	106·1 105·2	24·7 23·4	58·2	56·9	Aus der Lösung in Terpentinöl.
Venetianischer Terpentin	81·0 80·4	110·3 105 8	29·9 24·8	— —	103·6 100·3	Ohne weiteres Lösungsmittel.
Mastix	53·5 52·1	76·5 75·7	24·4 22·2	81·0 74·8	62·4 56·5	Aus der Lösung in Terpentinöl.
Schellack	35·7 32·6	209·1 205·9	176·5 170·2	8·5	7·9	Aus alkoholischer Lösung.
Copal von Angola, roth, geschmolzen	32 0 30·6	72·3 68·5	41·7 36·5	54·4	47·0	Aus der Lösung in Terpentinöl.
Elemi	29·6 28·5	43·3 39·6	14·8 10·0	— —	40·9 40·4	Aus alkoholischer Lösung.
Dammar	27·7 27·5	40·5 35·6	13·0 7·9	66·1 62·9	57·4	Aus der Lösung in Terpentinöl.
Copal von Zanzibar, geschmolzen	20·3 16·7	65·6 60·2	48·9 39·9	52·8	51·3	Aus der Lösung in Terpentinöl.
Bernstein, geschmolzen	0	37·9 36·9		20·7	16·4	Aus der Lösung in Terpentinöl.
Asphalt	0	22·1 19·6		28·7	16·3	Aus der Lösung in Terpentinöl.

…ungsmitteln.

nahezu oder ganz unlöslich				
In Benzol				
…n	theilweise löslich			fast unlöslich
	In Amylalkohol			
…ere …hei- …m …urch …hlen	löslich	theilweise löslich		
		In Schwefelkohlenstoff		
		theilweise löslich	unlöslich	
Copal von Zanzibar geschmolzen	Copal von Angola, weiss	Copal von Angola, roth	Copal von Zanzibar	Bernstein

Sit…

:hmolzenen Harze.

Aceton	Eisessig	Chloroform	Schwefel-kohlenstoff	Terpentinöl
löslich	löslich	löslich	löslich	löslich
löslich	löslich	löslich	theilw. lösl.	löslich
fast unlöslich	löslich	theilw. lösl.	unlöslich	fast unlöslich
löslich	theilw. lösl.	theilw. lösl.	fast unlöslich	theilw. lösl.
löslich	löslich	löslich	löslich	löslich
theilw. lösl.	theilw. lösl.	löslich	löslich	löslich
fast ganz lösl.	theilw. lösl.	löslich	theilweise	fast ganz lösl.
theilw. lösl.	theilw. lösl.	theilw. lösl.	wenig löslich	theilw. lösl.
löslich	löslich	löslich	unlöslich	unlöslich
theilw. lösl.	theilw. lösl.	theilw. lösl.	theilw. lösl.	theilw. lösl.
theilw. lösl.	theilw. lösl.	theilw. lösl.	theilw. lösl.	theilw. lösl.
unlöslich	theilw. lösl.	theilw. lösl.	unlöslich	theilw. lösl.
theilw. lösl.	theilw. lösl.	theilw. lösl.	theilw. lösl.	theilw. lösl.
unlöslich	theilw. lösl.	theilw. lösl.	theilw. lösl.	fast unlöslich
fast unlöslich	theilw. lösl.	theilw. lösl.	fast ganz lösl.	fast ganz lösl.
wenig löslich	theilw. lösl.	löslich	theilw. lösl.	fast ganz lösl.
fast unlöslich	theilw. lösl.	theilw. lösl.	theilw. lösl.	fast ganz lösl.
unlöslich	fast unlöslich	fast unlöslich	theilw. lösl.	theilw. lösl.
fast unlöslich	theilw. lösl.	theilw. lösl.	fast ganz lösl.	fast ganz lösl.
fast unlöslich	theilw. lösl.	löslich	löslich	fast ganz lösl.

f destillirten Harze.

Aceton	Eisessig	Chloroform	Schwefel-kohlenstoff	Terpentinöl
löslich	löslich	löslich	löslich	löslich
löslich	löslich	löslich	trüb löslich	löslich
fast unlöslich	fast unlöslich	unlöslich	unlöslich	fast unlöslich
löslich	theilw. lösl.	fast unlöslich	fast unlöslich	fast unlöslich
löslich	löslich	löslich	löslich	löslich
theilw. lösl.	theilw. lösl.	löslich	löslich	löslich
theilw. lösl.	trüb löslich	löslich	theilw. lösl.	löslich
theilw. lösl.	theilw. lösl.	löslich	fast ganz lösl.	löslich
theilw. lösl.	fast ganz lösl.	löslich	löslich	löslich
wenig löslich	theilw. lösl.	löslich	löslich	löslich
unlöslich	fast unlöslich	löslich	löslich	löslich
unlöslich	theilw. lösl.	löslich	löslich	löslich

, die Lösung, welche bei allen mit Ausnahme von Colophonium und so erhaltenen Rückstände werden dann auf ihr Verhalten gegen die

ı wurde Venetianischer Terpentin ohne weiteres Lösungsmittel der

Untersuchung von Harzgemischen.

Die abgehandelten Zahlenreihen reichen vollkommen zur Erkennung und Gewichtsbestimmung aus, wenn es sich um ein Gemenge von zwei oder drei Harzen handelt. Bei complicirteren Gemischen muss eine theilweise Trennung vorausgehen. Wir haben deshalb das Verhalten der wichtigsten technisch verwendeten Harze gegen Lösungsmittel studirt, um so mehr, als die wenigen Angaben welche hierüber in der Fachliteratur zu finden sind, mitunter grobe Unrichtigkeiten enthalten. Die Unterschiede sind scharf genug, um darauf eine qualitative Analyse einfacher Harze zu gründen, welche nach folgendem Schema vorzunehmen wäre. (Siehe Tabelle III.)

Werden sämmtliche hier genannte Harze gleichzeitig vorausgesetzt, so wird die Unterscheidung unsicher; immerhin aber lässt sich durch einige rasch auszuführende Lösungsversuche die An- oder Abwesenheit der meisten Harze feststellen. Eine quantitative Trennung auf diesem Wege hat sich als undurchführbar erwiesen, wenigstens lieferten die einschlägigen Versuche sehr ungenaue, selbst für die Zwecke der Praxis nicht mehr verwerthbare Resultate, was seinen Grund darin haben mag, dass die Harze selbst lösend aufeinander wirken.

Im Folgenden soll der systematische Gang zur Ausmittlung der wichtigsten Harze angedeutet werden:[1]

Man behandelt eine Probe des Gemenges mit Chloroform. Schellack und Sandarac bleiben zurück und können durch Äther getrennt werden.

Das Filtrat, die übrigen Harze enthaltend, wird eingedampft und das Verhalten des Rückstandes gegen folgende Lösungsmittel versucht:

---

[1] Wir haben zwölf Harze in den Bereich der Untersuchung einbezogen: Colophonium, venetianischen Terpentin, Elemi, Schellack, Sandarac, Dammar, Mastix, Copal von Zanzibar, Copale von Angola (rothe und weisse Sorte), Bernstein und Asphalt. Der letztere, obgleich seiner chemischen Natur nach, von den Harzen grundverschieden, musste aufgenommen werden, weil er einen häufig vorkommenden Bestandtheil vieler Lacke ausmacht.

1. Äthylalkohol.
   a) Er löst sich vollständig: Ausgeschlossen Dammar, Mastix, die Copale, Bernstein und Asphalt; möglich Colophonium, Terpentin, Elemi.
   b) Er löst sich nur zum Theile: Möglich alle hier genannten Harze.
   c) Er ist fast unlöslich: Ausgeschlossen Colophonium, Terpentin, Elemi, Dammar, Mastix, Copale von Angola; möglich Copal von Zanzibar, Bernstein und Asphalt.

2. Äther.
   a) Vollständig löslich: Ausgeschlossen Zanzibar-Copal, Bernstein, Asphalt; möglich Colophonium, Terpentin, Elemi, Dammar, Mastix, Copale von Angola.
   b) Theilweise löslich: Alle Harze können zugegen sein.

3. Methylalkohol.
   a) Ganz löslich: Ausgeschlossen Dammar, Mastix, die Copale, Bernstein, Asphalt.
   b) Theilweise löslich: Möglich alle Harze.
   c) Fast unlöslich: Ausgeschlossen Colophon, Terpentin, Elemi, Dammar, Mastix, weisser Copal von Angola; möglich rother Angola- und Zanzibar-Copal, Bernstein, Asphalt.

4. Amylalkohol.
   a) Ganz löslich: Ausgeschlossen Dammar, Bernstein, Asphalt; möglich Colophon, Terpentin, Elemi, Mastix, Copale.
   b) Theilweise löslich: Alle Harze möglich.

5. Petroleumäther.
   a) Ganz löslich: Ausgeschlossen Mastix, Copale, Bernstein, Asphalt; möglich Colophon, Terpentin, Elemi, Dammar.
   b) Theilweise löslich: Alle Harze möglich.
   c) Fast unlöslich: Ausgeschlossen Colophon, Terpentin, Elemi, Dammar, Mastix; möglich Copale, Bernstein Asphalt.

6. Aceton.

a) Ganz löslich: Ausgeschlossen Dammar, Mastix, Copale, Bernstein, Asphalt; möglich Colophon, Terpentin, Elemi.

b) Theilweise löslich: Alle Harze möglich.

c) Unlöslich: Ausgeschlossen Colophon, Terpentin, Elemi, Dammar, Mastix, Copale; möglich Bernstein, Asphalt.

7. Eisessig.

a) Ganz löslich: Ausgeschlossen Dammar, Copal von Zanzibar, rother Angola-Copal, Bernstein, Asphalt; möglich Colophon, Terpentin, Elemi, Mastix, weisser Angola. (Die beiden letzten geben eine trübe Lösung.)

b) Theilweise löslich: Alle Harze möglich.

c) Fast unlöslich: Ausgeschlossen Colophon, Terpentin, Elemi, Dammar, Mastix, Copale, Asphalt; möglich nur Bernstein.

8. Schwefelkohlenstoff.

a) Ganz löslich: Ausgeschlossen Mastix; möglich alle übrigen Harze.

b) Theilweise löslich: Nichts ausgeschlossen und speciell Mastix vorhanden.

Diese acht Lösungsversuche bleiben nur dann resultatlos, wenn alle genannten Menstruen nur eine theilweise Lösung des Gemenges bewirken. Aber auch in diesem Falle lässt sich doch stets die An- oder Abwesenheit von Mastix constatiren. Man extrahirt dann eine grössere Menge des von Schellack und Sandarac befreiten Gemenges mit Petroleumäther und filtrirt.

A. Das Filtrat enthält Colophon, Terpentin, Elemi, Dammar und einen Theil des Mastix. Man destillirt das Lösungsmittel ab und untersucht das Verhalten des Rückstandes gegen Amylalkohol.

a) Er löst sich vollständig: Ausgeschlossen Dammar; möglich Colophon, Terpentin, Elemi (Mastix).

c) Er löst sich nur zum Theile: Dammar vorhanden, eventuell neben Colophon, Terpentin, Elemi (Mastix).

Eine weitere Trennung dieser vier Harze gelingt nicht; man kann aber für das Gemisch die Zahlen bestimmen und daraus die Menge der Bestandtheile berechnen.

B. Der Rückstand enthält die Copale, Bernstein, Asphalt und einen Theil des Mastix. Man versucht seine Löslichkeit:

In Äthylalkohol.

a) Fast ganz löslich: Nur weisser Copal von Angola (Mastix).

b) Theilweise löslich: Alle Copale, Bernstein, Asphalt.

c) Fast unlöslich: Zanzibar-Copal, Bernstein, Asphalt.

In Äther.

a) Ganz löslich: Nur die Copale von Angola (Mastix).

b) Theilweise löslich: Alle fünf Harze möglich.

In Methylalkohol.

a) Theilweise löslich: Weisser Copal von Angola, eventuell neben den vier übrigen.

b) Fast unlöslich: Rother Angola- und Zanzibar-Copal, Bernstein, Asphalt.

In Amylalkohol.

a) Ganz löslich: Copale.

b) Theilweise löslich: Alle fünf Harze möglich.

In Eisessig:

a) Fast vollständig löslich: Nur weisser Copal von Angola.

b) Theilweise löslich: Alle fünf Harze möglich.

c) Unlöslich: Bei Abwesenheit von Mastix nur Bernstein.

Mit Zuhilfenahme der Zahlen lässt sich auch hier die Trennung vollenden.

Die folgenden Beispiele sollen dazu dienen, die Brauchbarkeit unserer Methode für quantitative Zwecke nachzuweisen.

1. Es wurde ein Gemenge von

40·64% Sandarac und
59·36% Mastix

bereitet. Da die Säurezahl dieser Harze am meisten differirt, so eignet sie sich am besten zur Gewichtsbestimmung. Zwei Proben

des Gemisches ergaben die Zahlen 95·167 und 95·800, im Mittel 95·483.

Bezeichnet man den Procentgehalt von Sandarak mit x, so ergibt sich unter Benützung der Mittelwerthe der in Tabelle I verzeichneten Zahlen die Gleichung

$$140 \cdot 05\, x + 64 \cdot 05 (100 - x) = 95 \cdot 483\ .\ 100.$$

Hieraus berechnet sich x mit 41·36%, somit das zweite vorhandene Harz mit 58·64%.

2. Zur Untersuchung gelangte ein Gemisch von
57·25% Dammar (x) und
42·75% geschmolzenen rothen Copals von Angola.

In diesem Falle weist die Verseifungszahl die grössten Unterschiede auf, weshalb sie in erster Linie verwerthet wurde. Wir erhielten bei zwei Bestimmungen die Zahlen 72·259 und 73·609, sonach als mittlere Köttstorfer'sche Zahl 72·934. Aus der Gleichung

$$46 \cdot 8\, x + 110 \cdot 25 (100 - x) = 72 \cdot 934 \cdot 100$$

resultiren die Werthe 58·81% für Dammar und 41·19% für Copal.

3. Schellack orange 68·59%,
Colophon inländisch(x) 31·41%.

Dieses Beispiel findet eine sehr einfache Lösung, wenn man berücksichtigt, dass Schellack die Jodzahl Null gibt. Wir fanden als Jodzahl des Gemenges 35·62 und 35·24, im Mittel 35·43. Es ist sonach

$$115 \cdot 7\, x = 35 \cdot 43 \cdot 100,$$

woraus $x = 30 \cdot 62$% folgt. Der Gehalt an Schellack berechnet sich aus der Differenz mit 69·38%.

4. Um uns zu überzeugen, ob und in wie weit die Genauigkeit der Methode beeinflusst wird, wenn das Harzgemenge aus einer Lösung abgeschieden wird, haben wir einen Lack von folgender Zusammensetzung bereitet:

Colophon	38·01
Dammar	28·65
Mastix	33·34.

Die Harze wurden in Terpentinöl gelöst, das Lösungsmittel durch Wasserdampf entfernt und der bei 100° getrocknete Rückstand zur Ermittlung der drei Constanten verwendet. Säurezahl 76·23 und 73·29, im Mittel 74·76; Verseifungszahl 93·18 und 90·99, im Mittel 92·08; Jodzahl für das Gesammtharz 86·07 und 86·01, im Mittel 86·04.

Bei der Berechnung der Analyse wurden die Mittelwerthe der Tabelle II zu Grunde gelegt. Wird der Gehalt an

Colophon mit x,
Dammar „ y,
Mastix „ z

bezeichnet, so gelangt man zu den Gleichungen

$$128\cdot 7\,x + 27\cdot 6\,y + 52\cdot 8\,z = 74\cdot 76\ .\ 100$$
$$146\cdot 5\,x + 38\cdot 0\,y + 76\cdot 1\,z = 92\cdot 08\ .\ 100$$
$$108\cdot 5\,x + 64\cdot 5\,y + 77\cdot 9\,z = 86\cdot 04\ .\ 100.$$

Daraus findet man

$$x = 38\cdot 80$$
$$y = 30\cdot 74$$
$$z = 30\cdot 96$$
$$x + y + z = 100\cdot 50.$$

Vergleicht man die gefundenen Zahlen mit dem früher angegebenen wirklichen Mischungsverhältniss, so ergibt sich ein Maximalfehler von $2\cdot 4^0/_0$, welcher auf die Benützung der Mittelwerthe zurückzuführen ist. Da diese Versuchsfehler, wie aus den obigen Gleichungen ersichtlich ist, sich multipliciren, so wachsen sie mit jeder neu hinzutretenden Gleichung derart, dass bereits eine Combination von vier verschiedenen Harzen zu unsicheren, selbst für technische Zwecke nicht mehr verwerthbaren Resultaten führt.

5. Die quantitative Bestimmung von Harzen in Fetten und Seifen, welche bisher ziemlich umständlich mit Hilfe der Silbersalze durchgeführt werden musste, gestaltet sich nach unserer

Methode eben so einfach als verlässlich. Als Beleg hierfür diene die Analyse eines Gemenges, bereitet durch Zusammenschmelzen von 75 Theilen Bienenwachs und 25 Theilen Colophonium. Dasselbe gab die Säurezahl 52, die Verseifungszahl 118·5, somit die Ätherzahl 66·5. Stellt man diesen Zahlen jene gegenüber, welche dem reinen Bienenwachs entsprechen (20, 95, 75), so wird man sofort einen Zusatz Harz oder Talg vermuthen. Eine Glycerinbestimmung verschafft uns hierüber Gewissheit. Da dieselbe im vorliegenden Falle negativ ausfiel, so war die Anwesenheit von Talg ausgeschlossen; es konnte somit die Erhöhung der Säure- und Verseifungszahl nur durch die Gegenwart von Harz bedingt sein.

Unter dieser Voraussetzung lässt sich die Menge des vorhandenen Colophons ohne Weiteres berechnen. Es ist nämlich die in Procenten ausgedrückte Harzmenge

$$H = \frac{100(52-20)}{146-20} = \frac{3200}{126} = 25 \cdot 4\%.$$

Eine mit demselben Gemenge ausgeführte directe Bestimmung nach v. Hübl und Stadler[1] ergab einen Harzgehalt von 23·5%.

Wie wir in letzter Stunde erfahren, hat Herr Dr. Kremel einige der hier abgehandelten Zahlen unabhängig von uns ermittelt und uns in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt. Wir führen sie um so bereitwilliger an, als sie mit den von uns unter gleichen Umständen bestimmten eine sehr befriedigende Übereinstimmung zeigen. Die oft bedeutenden Abweichungen erklären sich daraus, dass wir ausnahmslos in alkoholischer Lösung arbeiteten, während Kremel alle in Alkohol schwierig löslichen Harze zuvor in Äther oder Chloroform aufquellen liess.

---

[1] Siehe Benedikt: Analyse der Fette und Wachsarten, pag. 125.

Säure- und Verseifungszahlen nach Kremel.

Harz	Säurezahl	Verseifungszahl	Ätherzahl
Colophonium (deutsches)	151·1		
Sandarac	144·2		
Benzoë-Siam.	141·1	196·5	55·4
Gummigutt	100·0	156·7	56·7
Schellack	65·5	115·7	50·2
Mastix	61·8		
„	70·9		
Dammar	31·0		
„	34·3		
Elemi	17·6	25·4	7·8
Copal afric.	147·3		
Bernstein	33·4	108·9	74·5
„	34·4	124·5	91·1
Copal?	132·0		
Copal von Zanzibar	85·3		
„ „ „	80·0		

Schliesslich sei uns gestattet, den Herren Prof. Wiesner und v. Höhnel für ihre werkthätige Unterstützung unseren wärmsten Dank auszusprechen.

Über den Farbensinn der Thiere und die Vertheilung der Energie im Spectrum.

Von Dr. **Alois Handl**,
k. k. Professor in Czernowitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. December 1886.)

I.

Mein geehrter College, Herr Prof. Dr. Vitus Graber hat in einem Buche, betitelt: „Grundlinien zur Erforschung des Helligkeits- und Farbensinnes der Thiere“ (Prag und Leipzig, Tempsky und Freytag, 1884), und in zwei, in den Sitzungsberichten der kais. Akademie der Wissenschaften, Bd. LXXXVII, I. Abth. S. 201 vom 1. März 1883 und Band XCI, I. Abth., S. 129 vom 5. März 1885 niedergelegten Abhandlungen werthvolle Reihen von Beobachtungen veröffentlicht, in welchen er die „photokinetischen Reactionen“ vieler verschiedener Thiere zum Gegenstande seiner Untersuchungen gemacht hatte. Unter photokinetischer Reaction versteht Herr Prof. Graber: „die Ausführung gewisser, das Empfinden oder das Gefühl der Versuchsthiere documentirender Bewegungen zum oder vom Lichte“.[1] Als Ziel der Erforschung wird die Beantwortung folgender Fragen hingestellt:[2]

1. Inwieweit unterscheiden die Thiere verschiedene Helligkeitsabstufungen eines Lichtes und welcher Intensitätsgrad ist ihnen der angenehmste? Es sei mir gestattet, sogleich zu bemerken, dass diese Frage nur in beschränktem Umfange behandelt wurde, da weder mit vollkommener Dunkelheit beobachtet werden konnte, noch grössere Helligkeitsgrade als die Beleuchtung durch zerstreutes Tageslicht zur Anwendung kamen. Auf das Ziel meiner Betrachtungen hat dies übrigens keinen Einfluss.

---

[1] Sitzb. LXXXVII. I. 203.

[2] Grundlinien, 28 ff.

2. Inwieweit unterscheiden die Thiere verschiedene Lichtqualitäten oder Farben, und welche ist ihnen die angenehmste?
3. Hat das optische Spectrum bei gewissen Thieren eine grössere Ausdehnung als bei uns, d. h. ist ihnen das Ultraviolett, beziehungsweise das Ultraroth sichtbar, und wenn ja, erscheint es ihnen unter einer besonderen Qualität?
4. Ist die relative Helligkeit der einzelnen sichtbaren Spectrumzonen für gewisse Thiere eine andere als für uns?
5. Sind manche Thiere für gewisse uns sichtbare Spectrumzonen blind?

Ich will hier schon bemerken, dass wenigstens die Fragen 2, 3, 4 eine bestimmte Beantwortung gefunden haben.

Wenn ich mir im Gegenwärtigen erlaube, die durch die erwähnten Beobachtungsreihen festgestellten Thatsachen zum Gegenstande meiner Betrachtungen zu machen, so geschieht dies hauptsächlich aus zwei Gründen:

Erstens glaube ich, dass diese Thatsachen auf Grund einer einfachen Erwägung über die Energie der Lichtstrahlen (im allgemeinen Sinne, nämlich der Ätherschwingungen überhaupt), welche ich bereits im Jahre 1872 in einer „Notiz über absolute Intensität und Absorption des Lichtes“ der kais. Akademie vorgelegt habe, [1] auf eine andere, viel einfachere Weise erklärt werden können, als es Herr Prof. Graber gethan hat, wodurch man zu ganz verschiedenen Schlussfolgerungen über die Beschaffenheit der Lichtempfindungen der untersuchten Thiere gelangt.

Zweitens, und dies ist mir die Hauptsache, bietet sich in dem Falle, wenn meine Erklärungsweise der beobachteten Thatsachen die richtige ist, die Aussicht dar, verschiedene Thiere als Hilfsarbeiter zur Lösung einer wichtigen, vorerst auf andere Weise nicht zugänglichen physikalischen Frage heranziehen zu können.

---

[1] Sitzb. LXV. Bd., S. 129, 14. März 1872.

II.

Ich will zuerst die physikalische Grundlage meiner Betrachtungen in Kürze vorführen:

Nehmen wir an, dass durch die Querschnittsfläche q eines Mittels ein Zug von Ätherwellen, ein sogenanntes Strahlenbündel, homogenen Lichtes eintrete, dessen Schwingungsdauer T, dessen Fortpflanzungsgeschwindigkeit C, dessen Wellenlänge $\lambda = CT$ sei. Jedes einzelne Äthertheilchen, dessen Masse μ sein mag, erlangt die Schwingungsweite a und beim Durchgange durch die Ruhelage die Maximalgeschwindigkeit

$$v = \frac{2\pi a}{T}.$$

Die Energie eines solchen schwingenden Theilchens ist dann jederzeit:

$$e = \frac{\mu v^2}{2} = \frac{\mu 2\pi^2 a^2}{T^2} = \frac{\mu 2\pi^2 a^2 C^2}{\lambda^2},$$

und zwar setzt sich diese Energie in jedem einzelnen Augenblicke aus zwei Theilen zusammen; aus der Menge b von actueller, und der Menge p von potentieller Energie, so dass stets $b + p = e$ ist, und sowohl b als p während eines jeden Viertels einer Schwingungsdauer alle Werthe von 0 bis e, (selbstverständlich im entgegengesetzten Sinne) durchlaufen.

Unter den gemachten Voraussetzungen erfüllen die eindringenden Wellen in der Zeit $= 1$ den Raum qC, sie setzen somit, wenn ρ die Zahl der im Raume $= 1$ vorhandenen Äthertheilchen ist, $\rho q C$ Äthertheilchen in Bewegung, und führen also die Energiemenge

$$E = \rho q C e = \frac{q \cdot 2\pi^2 \rho \mu a^2 C^3}{\lambda^2}$$

in das Mittel ein.

Nennen wir noch den Brechungsexponenten beim Eintritte der betrachteten Strahlen aus dem sogenannten leeren Raume in das Mittel n, und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes im leeren Raume $c = nC$, und schreiben endlich $\rho\mu = m$, die

Masse des im Raume $= 1$ vorhandenen Äthers, so wird

$$\frac{E}{q} = J = \frac{2\pi^2 mc^3 a^2}{n^3 \lambda^2}.$$

Dieser Ausdruck bezeichnet also die Menge von Energie, welche von der in Betracht gezogenen Strahlung in der Zeit $= 1$ durch den Querschnitt $= 1$ in das Mittel eingeführt wird; sie ist die Grösse der Arbeit, welche dieselben Strahlen bis zu ihrer vollständigen Auslöschung leisten können und leisten müssen; wir können sie daher die absolute Intensität des einfallenden Lichtes (im allgemeinen Sinne des Wortes) nennen.

Wenn wir nur die Fortpflanzung des Lichtes in der Luft ins Auge fassen wollen, können wir in erster Annäherung $n = 1$ setzen, und wenn wir noch die Constante $2\pi^2 mc^3 = D$ schreiben, so wird

$$J = \frac{Da^2}{\lambda^2}, \quad \text{allgemeiner aber} \quad J = \frac{Da^2}{n^3 \lambda^2}.$$

Die absolute Intensität einer gegebenen Lichtmenge ist also einerseits der zweiten Potenz der Schwingungsweite direct proportional, wovon ja bei optischen Untersuchungen verschiedener Art ausgedehnter Gebrauch gemacht wird; andererseits aber ist sie auch von der Wellenlänge abhängig, und zwar, genau genommen, in verwickelter Weise; wenn die Dispersion in dem betreffenden Mittel vernachlässigt werden kann, ist die absolute Lichtintensität der zweiten Potenz der Wellenlänge verkehrt proportional. Die Vertheilung der Energie in einem Spectrum ist abhängig von dem Verhältnisse der Schwingungsweiten der einzelnen homogenen Bestandtheile desselben zu ihren Wellenlängen. Wären beispielsweise die Schwingungsweiten der einzelnen farbigen Strahlen ihren Wellenlängen proportional, so wäre die Energie in jedem Spectralstreifen, dessen Breite einer gleichen Zunahme der Wellenlängen entspricht, die gleiche; wären aber die Schwingungsweiten aller verschiedenfarbigen Strahlen des Spectrums die gleichen, so würde die Energie in demselben von den grösseren Wellenlängen angefangen zu den kleineren sehr rasch anwachsen, wie die folgende Tabelle zeigt, in welcher die Energie für die Gegend der Fraunhofer'schen Linie $A = 1$ gesetzt ist:

A ...	1·00	*G* ...	3·11
B ...	1·22	*H* ...	3·68
C ...	1·34	*L* ...	3·96
D ...	1·67	*N* ...	4·51
E ...	2·08	P ...	5·12
F ...	2·45	*R* ...	5·71

Übrigens findet bekanntermassen überhaupt keine allgemein giltige beständige Beziehung zwischen den Schwingungsweiten und Wellenlängen der einzelnen Bestandtheile eines Spectrums statt, sondern die relativen Intensitäten der einzelnen Spectralbezirke ändern sich sowohl von einer Lichtquelle zur anderen als auch mit einzelnen Umständen (z. B. der Temperatur) einer und derselben Lichtquelle.

Dies nachzuweisen, reichen unsere Mittel noch aus, denn dazu genügt es, die von Strahlen gleicher Wellenlänge hervorgebrachten Wirkungen mit einander vergleichen zu können. Wenn es sich aber darum handelt, die Wirkungsfähigkeiten von Strahlen verschiedener Wellenlängen zu vergleichen, so wird die Lösung dieser Aufgabe durch Folgendes vereitelt: Wenn ein Körper auch die ganze Energie einer Strahlung in sich aufnimmt (absorbirt), so geschieht dies doch in verschiedenen Formen und Verhältnissen. Ein Bruchtheil (α) der aufgenommenen Energie wird zur Erzeugung von Wärme verwendet, ein anderer (β) zur Hervorrufung oder Einleitung chemischer Veränderungen, andere wieder dienen vielleicht zur Erregung von Phosphorescenz (γ) oder Fluorescenz (δ), zur Änderung der elektrischen Leitungsfähigkeit (wie in Selen oder Schwefel), zur Reizung der Sehnerven, und wer weiss zu was sonst noch. Nun ist zwar immer $\alpha+\beta+\gamma+\delta+\ldots\ldots = 1$, aber das Verhältniss $\alpha:\beta:\gamma:\delta:\ldots\ldots$, in welchem sich die gesammte aufgenommene Energie in die verschiedenen neu auftretenden Energieformen vertheilt, ist sowohl von der besonderen Beschaffenheit des absorbirenden Körpers, als auch von der Wellenlänge abhängig; und da wir niemals im Stande sind, alle jene einzelnen Wirkungen zu beobachten, sondern meist nur eine mit besonderer Stärke auftretende zu messen vermögen, das einemal die Wärme, das andere Mal die chemische Wirkung u. s. w., so gelangen wir

stets nur zur Kenntniss einzelner Glieder aus der Reihe $\alpha+\beta+\gamma+\ldots$, niemals aber zur Kenntniss des Gesammtwerthes der vorhandenen Energie.

Darum scheint es der Mühe werth zu sein, dass man nachforsche, ob nicht in den Sehorganen gewisser Thiere die Energie der einfallenden Strahlen, wenn nicht vollständig, so doch nahezu in eine einzige messbare neue Form (Sinnesempfindung) umgewandelt werde.

III.

Kehren wir nun zu den Beobachtungen des Herrn Professor Graber zurück. Das Licht, dessen er sich bediente (Lichtmaximum), war, wie bereits erwähnt, zerstreutes Tageslicht. Dasselbe wurde durch farbige Gläser oder absorbirende Flüssigkeiten gefärbt, wobei auch die Beseitigung der sogenannten dunklen Wärmestrahlen oder der ultravioletten Strahlen kurzweg als Färbung bezeichnet werden mag; die Verminderung der Helligkeit wurde theils durch Vorsetzung von Milchglasscheiben oder Seidenpapierblättern, theils durch Anwendung mehrerer Schichten des farbigen Glases oder dickerer Schichten der absorbirenden Flüssigkeiten bewerkstelliget. Es ist klar, und Herr Professor Graber hebt es selbst mit Bedauern hervor, dass auf diese Weise weder eine genaue Abgrenzung einzelner, bestimmter Theile des Spectrums, noch eine genaue Abschätzung der Verhältnisse der Lichtstärken möglich war; was aber unter den obwaltenden Umständen überhaupt zu erreichen war, ist geleistet worden.

a) Die vorliegenden Beobachtungen haben nun zunächst ergeben, dass sich alle untersuchten Thiere in lichtfreundliche (lichtholde, helleholde, weissholde, dunkelscheue, leukophile, phengophile), und in lichtscheue (hellescheue, dunkelholde, leukophobe, phengophobe) eintheilen lassen. Die ersteren suchen stets die helleren, die letzteren stets die dunkleren Theile des ihnen zur Verfügung gestellten Raumes auf. Der Grad der Lichtfreundlichkeit oder Lichtscheue wird von Herrn Prof. Graber in jedem Beobachtungsfalle durch einen „photokinetischen Reactionsquotienten“ [1] bezeichnet, d. h. durch das Verhältniss der

[1] Grundlinien, S. 64.

Zahl der Versuchsthiere, welche nach Ablauf einer entsprechenden Zeit den helleren Raum aufgesucht haben, zur Zahl derjenigen, welche im dunkleren Raume gefunden wurden.

In gleicher Weise wurde der Grad der Vorliebe oder Abneigung gegen die eine oder die andere von zwei mit einander zu vergleichenden Farben in Zahlen ausgedrückt. Z. B. Roth-Blau = $^1/_3$ bedeutet, dass dreimal soviel Versuchsthiere im Blau gefunden worden als im Roth.

Allerdings sind, wie Herr Professor Graber hervorhebt, auch vielerlei anderweitige Umstände von bedeutendem Einflusse auf das Verhalten der Versuchsthiere, so dass diesen Reactionsquotienten eine ganz strenge Bedeutung nicht zugemessen werden kann.

b) Thiere, welche sich im weissen Lichte als lichtfreundlich oder lichtscheu erweisen, zeigen dieselbe Eigenschaft auch in jedem farbigen Lichte; d. h. die ersteren suchen stets den helleren, die letzteren stets den dunkleren Raum auf, wenn beide Räume mit (ungefähr) gleichfarbigem, nur durch die Intensität verschiedenem Lichte erleuchtet sind.

c) Sehr merkwürdig sind nun die Ergebnisse der Untersuchungen über das Farbengefühl. Die lichtfreundlichen Thiere ziehen nämlich die Farben stärkerer Brechbarkeit denen von geringerer Brechbarkeit vor, sie sind lieber in Blau als in Grün, lieber in Grün als in Gelb, am unliebsten in Roth. Die lichtscheuen Thiere verhalten sich gerade umgekehrt: sie ziehen das rothe Licht allen anderen Farben, und stets die minder brechbaren Farben den brechbareren vor.

Weil dieses Gesetz die Grundlage meiner Betrachtungen bildet, will ich noch anführen, was Herr Professor Graber selbst darüber sagt: [1]

„Als eines der allerwichtigsten und interessantesten Ergebnisse meiner vergleichenden Lichtgefühlstudien betrachte ich die Thatsache, dass die leukophoben oder weissholden Thiere mit geringen Ausnahmen alle blauliebend, die leukophilen oder dunkelholden hingegen rothliebend sind. Dass dem aber wirklich so ist, beziehungsweise, dass wir es hier factisch mit einem

[1] Grundlinien, S. 245—246.

gesetzmässigen Zusammenhang zwischen den bezeichneten Helligkeits- und Farbenreactionen und nicht etwa mit einer blossen, durch gewisse Zufälligkeiten bedingten Scheinbeziehung zu thun haben, das kann nach genommener Einsicht in die Detailversuche wohl Niemand in Abrede stellen.

Von 35 geprüften Thieren aller Abtheilungen, die überhaupt sowohl auf qualitative als auf quantitative Lichtdifferenzen reagiren, fallen nämlich alle bis auf 3 (respective 2 Formen) unter die genannte Regel. Das nähere Verhältniss ist folgendes: Von den erwähnten 35 Species sind 13 dunkel- (resp. schwarz-) und 22 hell- (resp. weiss-) liebend.

Von den 13 hellescheuen Thieren zeigen nun 12 die stärkst-Vorliebe für das Roth, und von den 22 helleholden 20 für das Blau mit Ultraviolett, und ist noch zu bemerken, dass von den letzteren auch noch eine weitere Species das Blau dem Roth vorzieht, wenn ersteres auch nicht seine absolute Lieblingsfarbe zu sein scheint.

Die einzigen zwei Ausnahmen, die aber zum Theil noch einer genaueren Prüfung bedürfen, sind der Gimpel und die grüne Zirpe (*Tettigonia*)".

Die früher erwähnte Abhandlung vom März 1885 bringt weitere Bestätigungen des Graber'schen Gesetzes durch Beobachtungen an verschiedenen Meeresthieren.

Herr Professor Graber stellt sich die Sache so vor, dass dem Thiere ein besonderes Gefühl für die Helligkeit und ein besonderes für die „Farbe an sich" eigen sei, und dass die resultirende Empfindung sich jederzeit aus zwei Theilen zusammensetze: aus der Lust oder Unlust an der Helligkeit, und aus der Lust oder Unlust an der Farbe. In diesem Sinne ist nun das Farbengefühl häufig im Widerstreite und meist in bedeutendem Übergewichte über das Helligkeitsgefühl.

Die Beobachtungen zeigen nämlich ganz bestimmt, dass ein lichtfreundliches Thier selbst ein dunkles Blau einem hellen Roth vorzieht, und dasselbe Verhältniss zeigt sich auch bei geringeren Brechbarkeitsunterschieden, bei der Vergleichung von Roth mit Gelb, Gelb mit Grün, Grün mit Blau. Die „Erythrophobie" erscheint also bedeutend stärker als die Leukophilie; und das Roth muss sehr hell, das Blau sehr dunkel sein, damit die Vorliebe für

die Helligkeit die Abneigung gegen die Farbe überwinde, damit das lichtfreundliche Thier das lichte Roth dem dunklen Blau vorziehe.

Ganz analog verhalten sich die lichtscheuen Thiere: sie verweilen im Allgemeinen lieber in einem hellen Roth als in einem dunklen Blau. Sonach wäre ihre „Blauscheu“ viel stärker als ihre „Lichtscheu“, und erst ein sehr helles Roth wird ihnen unangenehmer als ein sehr dunkles Blau.

d) Ein weiteres Ergebniss der Beobachtungen des Herrn Professor Graber ist, dass die sämmtlichen Versuchsthiere mit einer bedeutenden Empfindlichkeit für die ultravioletten Strahlen begabt sind. Und zwar ist ihr Verhalten dieser Strahlengattung gegenüber genau so, wie es dem unter *c* besprochenen Gesetze entspricht: die lichtfreundlichen und also auch blauholden Thiere ziehen ein dunkleres, mit Ultraviolett gemischtes Blau einem helleren, vom Ultraviolett befreiten Blau, und auch ein schwächeres, aber Ultraviolett enthaltendes Weiss einem zwar stärkeren, aber ultraviolettlosen Weiss vor; die lichtscheuen verhalten sich umgekehrt. Daraus geht wohl mit Sicherheit hervor, dass die untersuchten Thiere, abweichend von den Menschen, die ultravioletten Strahlen in derselben Weise wahrnehmen, wie die übrigen Farben, und dass das in *c* erwähnte Graber'sche Gesetz auch für diese Strahlengattung gilt.

IV.

So klar und einfach diese durch die Beobachtungen festgestellten Thatsachen sind, so schwierig ist deren Erklärung, wenn man an der Vorstellung festhalten will, dass die Thiere neben dem Helligkeitsgefühle auch noch ein besonderes Farbengefühl besitzen. Herr Professor Graber würdiget diese Schwierigkeiten auch,[1] vermag sie aber nicht vollständig zu beseitigen. Was an der von ihm gegebenen Erklärungsweise noch auszustellen bleibt, ist folgendes: Erstens ist es ganz und gar unbegreiflich, dass Thiere von so gewaltiger Verschiedenheit des Baues, der Nahrungsweise und der intellectuellen Entwicklung, sowie der Wohnorte nur zwei Gruppen bilden sollten, während die Angehörigen jeder einzelnen

[1] Grundlinien, S. 266 ff.

Gruppe in ihrem Farbensinne, in der Lust und Unlust an den einzelnen Farben so vollständige Übereinstimmung zeigen, welche noch dazu genau nach den Wellenlängen geregelt erscheint, und zwar in beiden Gruppen in gerade entgegengesetzter Weise.

Zweitens liegt in der mehrerwähnten Vorstellungsweise ein Widerspruch versteckt, der in Folgendem besteht: Für die lichtfreundlichen Thiere ist das Roth (nach Herrn Professor Graber) entschieden eine Unlustfarbe (Ekelfarbe). Ein helleres, das ist stärkeres Roth müsste ihnen also gewiss stärkere Unlust erregen als ein schwächeres — es ist aber das Gegentheil der Fall, sie ziehen ein Mehr der Unlustfarbe einer geringeren Menge derselben vor. Ein ähnlicher Widerspruch zeigt sich in dem Verhalten der lichtscheuen Thiere gegen Roth, welches für sie Lustfarbe sein soll. Eine geringere Menge derselben wird von ihnen einer grösseren vorgezogen.

Viel einfacher und ohne alle Schwierigkeiten lassen sich die Graber'schen Gesetze erklären, wenn man annimmt, dass die Versuchsthiere überhaupt keinen Farbensinn besitzen, wohl aber einen Helligkeitssinn von der Art, dass die Stärke ihrer Empfindungen der wahren Energie der Schwingungen (der absoluten Lichtintensität) genau oder wenigstens annähernd proportional sei. Da nach den im Absatze III vorgetragenen Erörterungen die Energie der Schwingungen von der Wellenlänge abhängt und höchst wahrscheinlich mit abnehmender Wellenlänge zunimmt, so erscheint es wie selbstverständlich, dass die lichtfreundlichen Thiere die kürzeren Wellen, d. h. die grössere Energie, den längeren Wellen vorziehen, und die lichtscheuen sich gerade umgekehrt verhalten. Die Menge der Energie in einer Schwingung, also auch die Lust- oder Unlust-Empfindung wächst, wenn entweder die Schwingungsweite bei gleichen Wellenlängen (d. i. die Lichtstärke bei gleicher Farbe) grösser wird, oder wenn die Wellenlänge kleiner wird (d. i. die Farbe von Roth gegen Violett sich ändert). Dadurch wird jener früher erwähnte Widerspruch zwischen dem Helligkeits- und Farbengeschmack behoben, weil eben der letztere ganz entfällt; dadurch löst sich das scheinbare Räthsel der Übereinstimmung im angeblichen Farbengeschmack der verschiedenartigsten Thiere, da wir doch sonst überall in der Natur die grösstmögliche Mannigfaltigkeit beobachten.

Man wird gegen diese Erklärungsweise auch nicht einwenden können, dass den Thieren eine eigentliche Farbenempfindung zukommen müsse, weil sie verschiedenfarbige Gegenstände zu unterscheiden vermögen, z. B. die farbigen Blumen auf einer Wiese; denn zu dieser Unterscheidung reicht es ja auch hin, wenn ihnen die betreffenden Gegenstände in verschiedener Lichtstärke erscheinen, hell auf dunklem oder dunkel auf hellem Grunde, etwa so, wie wir ein in Tusch ausgeführtes Bild, oder eine Landschaft durch ein nahezu homogenes farbiges Glas sehen.

V.

Wenn diese Vorstellungsweise die richtige ist, wie sich vorläufig wohl mit grosser Wahrscheinlichkeit vermuthen, aber noch nicht mit Sicherheit behaupten lässt, so wird man sie durch Versuche folgender Art bestätigen und auch weiter zu dem in der Einleitung angedeuteten Zwecke verwerthen können: Zunächst wird man sich der Spectralfarben bedienen müssen, weil farbig durchsichtige Mittel kein hinreichend kräftiges und dabei nahezu homogenes Licht zu liefern vermögen. Nun wird man mittels eines dazu geeigneten Schirmes zwei verschiedenfarbige Spectralstreifen, z. B. aus Roth und Grün, von mässiger Breite herausschneiden, die Strahlen eines jeden solchen Streifens mittels einer Sammellinse zu einem Bilde von immer gleicher Grösse vereinigen, und den Versuchsthieren zwei solche Bilder zur Wahl vorlegen, in ähnlicher nur bedeutend verfeinerter Weise, wie es Herr Professor Graber gethan hat. Durch Änderung der Breite eines Spectralstreifens wird die Lichtintensität des entsprechenden Bildes so lange verändert, bis die beiden belichteten Flächen merklich gleiche Wirkung auf die Versuchsthiere ausüben, d. i. bis der photokinetische Reactionsquotient $= 1$ wird. Ist dies erreicht, wenn b und b' die Breiten der beiden Spectralstreifen sind, so wird man beide in demselben Verhältnisse, z. B. auf das Doppelte, vergrössern, wodurch auch die Helligkeiten der Versuchsflächen gleichmässig verdoppelt werden. Wenn nun die Versuchsthiere nur für die (absolute) Helligkeit allein empfindlich sind, wie ich es vermuthe, so muss der Reactionsquotient wieder $= 1$ werden; wenn sie aber neben dem Helligkeitsgefühle noch

eine besondere Farbenempfindung (F) haben, so wird die Gesammtempfindung, welche sie von jeder Versuchsfläche empfangen, zum ersten Male durch die leicht verständliche Formel

$$bH + F = b'H' + F',$$

im zweiten Falle durch

$$2bH + F \lesseqgtr 2b'H' + F',$$

ausgedrückt sein.

(Darin bedeuten nämlich H, H' die Empfindungsstärken für die Spaltbreite $b = 1$ der betreffenden Stellen des Spectrums.)

Die Unveränderlichkeit des Reactionsquotienten bei gleichmässiger Veränderung der Lichtstärken der Vergleichslichter wäre also ein Beweis für die Farbenblindheit der Thiere. Nehmen wir an, dieser Beweis wäre gelungen, und man hätte für eine Reihe von Spectralstreifen mit den mittleren Wellenlängen $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \ldots \lambda_n$ die Breiten b_1, b_2, $b_3 \ldots b_n$ ermittelt, bei welchen sie dieselbe Wirkung auf die Versuchsthiere ausüben, so müssten offenbar diese Werthe b_1, b_2, $b_3 \ldots b_n$ umgekehrt proportional sein den Werthen $H_1 = \frac{Da_1^2}{n_1^3 \lambda_1^2}, \ldots H_n = \frac{Da_n^2}{n_n^3 \lambda_n^2}$, und da n und λ genau bekannt sind, könnten die Verhältnisse $a_1 : a_2 : a_3 \ldots : a_n$ berechnet werden.

Die Ausführung der Untersuchung nach diesem Plane wäre allerdings umständlich und mühsam, und würde nur eine verhältnissmässig beschränkte Genauigkeit der Ergebnisse erwarten lassen; aber sie brauchte auch nur für eine einzige Lichtquelle durchgeführt zu werden. Denn wäre die Vertheilung der Energie in einem Spectrum bekannt, so könnten nach dem Verfahren von Vierordt alle anderen Spectra leicht mit diesem einen verglichen werden.

Über die Summirung einiger Reihen.

Von Dr. **Max Mandl.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. December 1886.)

Der besseren Übersicht halber mögen zunächst die Resultate der folgenden Arbeit zusammengestellt werden:

1. Berechnung des unendlichen Productes:

$$P = (1+x)(1+x^2)(1+x^4)(1+x^8)(1+x^{16})\ldots \text{ ad. inf.},$$

Ableitung einer Reihe und einiger trigonometrischer Formeln aus demselben und

2. Entwickelung zweier von einander wesentlich verschiedener Recursionsformeln für die Reihen von der Form:

$$S_{2n} = \frac{1}{1^{2n}} + \frac{1}{2^{2n}} + \frac{1}{3^{2n}} + \ldots\text{.ad inf.}$$

und Aufstellung eines diese Grössen S_{2n} betreffenden Satzes.

1.

Der Werth des unendlichen Productes

$$P = (1+x)(1+x^2)(1+x^4)(1+x^8)\ldots$$

ergibt sich auf folgende Weise:

$$\begin{aligned}(1-x)P &= (1-x^2)(1+x^2)(1+x^4)(1+x^8)\ldots\\ &= (1-x^4)(1+x^4)(1+x^8)\ldots\\ &= (1-x^8)(1+x^8)\ldots\\ &= 1-x^\infty.\end{aligned}$$

Das unendliche Product ist daher convergent, sobald mod. $x < 1$ und divergent, wenn mod. $x > 1$; demnach ist das Conver-

genzgebiet des unendlichen Productes der mit dem Radius Eins um den Nullpunkt beschriebene Kreis. Ist also mod. $x<1$, so hat man

$$P=\frac{1}{1-x}$$

und daher die Gleichung:

$$\frac{1}{1-x}=(1+x)(1+x^2)(1+x^4)(1+x^8)\ \ldots .\ \text{ad inf.} \qquad 1)$$

Durch logarithmische Differentiation dieser Gleichung erhält man die Summe einer unendlichen Reihe, nämlich:

$$\frac{1}{1-x}=\frac{1}{1+x}+\frac{2x}{1+x^2}+\frac{4x^3}{1+x^4}+\ldots .$$

oder, wenn man der Symmetrie wegen mit x multiplicirt:

$$\frac{x}{1-x}=\frac{x}{1+x}+\frac{2x^2}{1+x^2}+\frac{4x^4}{1+x^4}+\frac{8x^8}{1+x^8}+\ldots .\ \text{ad inf.} \qquad 2)$$

Das Convergenzgebiet dieser Reihe ist wiederum der mit dem Radius Eins um den Nullpunkt beschriebene Kreis, und es lässt sich leicht zeigen, dass auch schon auf der Peripherie dieses Kreises Divergenz eintritt, indem man $x=\cos\varphi+i\sin\varphi$ in die Reihe substituirt. Dann ist nämlich irgend ein Glied (das $n+1$te) der Reihe:

$$u=\frac{2^n(\cos 2^n\varphi+i\sin 2^n\varphi)}{1+\cos 2^n\varphi+i\sin 2^n\varphi}$$

$$=\frac{2^n(\cos 2^n\varphi+i\sin 2^n\varphi)(1+\cos 2^n\varphi-i\sin 2^n\varphi)}{(1+\cos 2^n\varphi)^2+\sin^2 2^n\varphi}$$

$$=\frac{2^n(\cos 2^n\varphi+i\sin 2^n\varphi+1)}{2(1+\cos 2^n\varphi)}$$

$$=2^{n-1}(1+i\,\mathrm{tang}\,2^{n-1}\varphi),$$

woraus hervorgeht, dass sowohl der reelle, als auch der imaginäre Theil der Reihe divergirt.

Hätte das eingangs betrachtete Product nicht unendlich viele, sondern nur n Factoren, so träte an die Stelle von P jetzt:

$$P_n = (1+x)(1+x^2)(1+x^4)\dots(1+x^{2^{n-1}})$$

und an Stelle der Gleichungen 1) und 2) die folgenden:

$$\frac{1-x^{2^n}}{1-x} = (1+x)(1+x^2)(1+x^4)\dots(1+x^{2^{n-1}}) \qquad 3)$$

und

$$\frac{x}{1-x} - \frac{2^n x^{2^n}}{1+x^{2^n}} = \frac{x}{1+x} + \frac{2x^2}{1+x^2} + \frac{4x^4}{1+x^4} + \dots \frac{2^{n-1}x^{2^{n-1}}}{1+x^{2^{n-1}}} \qquad 5)$$

Aus dieser letzten Gleichung kann man die Summe einer trigonometrischen Reihe ableiten, indem man, nach entsprechender Transformation, alle Glieder derselben zwischen den Grenzen $-\infty$ und $+\infty$ integrirt. Damit die Bedingungen der Integrabilität (für unendliche Grenzen) erfüllt seien, geben wir der Reihe zunächst die Gestalt:

$$\frac{2x^2}{1-x^2} - \frac{2^n . x^{2^n}}{1+x^{2^n}} = \frac{2x^2}{1+x^2} + \frac{4x^4}{1+x^4} + \dots \frac{2^{n-1}x^{2^{n-1}}}{1+x^{2^{n-1}}}$$

und setzen ferner $\frac{1}{x}$ an die Stelle von x, so dass man hat:

$$\frac{2}{x^2-1} - \frac{2^n}{x^{2^n}-1} = \frac{2}{x^2+1} + \frac{4}{x^4+1} + \dots + \frac{2^{n-1}}{x^{2^{n-1}}+1}.$$

Wird nun jeder Bruch in Partialbrüche zerlegt (wobei sich auf der linken Seite die Brüche mit dem Nenner x^2-1 aufheben) und hierauf zwischen $-\infty$ und $+\infty$ integrirt, so erhält man die trigonometrische Gleichung:

$$\frac{1}{\sin\frac{\pi}{2}} + \frac{1}{\sin\frac{\pi}{4}} + \frac{1}{\sin\frac{\pi}{8}} + \dots + \frac{1}{\sin\frac{\pi}{2^{n-1}}} = \operatorname{cotg}\frac{\pi}{2^n}.$$

Man kann dieser Reihe mit Hilfe folgender Bemerkung eine allgemeinere Form geben: Vermehrt man die Anzahl der Glieder

linker Hand um Eins, so hat man:

$$\frac{1}{\sin\frac{\pi}{2}}+\frac{1}{\sin\frac{\pi}{4}}+\ldots.\frac{1}{\sin\frac{\pi}{2^{n-1}}}+\frac{1}{\sin\frac{\pi}{2^n}}=\operatorname{cotg}\frac{\pi}{2^{n+1}}, \qquad 5)$$

woraus im Vereine mit der früheren Gleichung folgt:

$$\frac{1}{\sin\frac{\pi}{2^n}}=\operatorname{cotg}\frac{\pi}{2^{n+1}}-\operatorname{cotg}\frac{\pi}{2^n}.$$

Diese Beziehung bleibt auch bestehen, wenn man x an die Stelle von $\frac{\pi}{2^n}$ setzt, nämlich:

$$\frac{1}{\sin x}=\operatorname{cotg}\frac{x}{2}-\operatorname{cotg}x$$

und hieraus gelangt man durch successive Substitution von $\frac{x}{2}$ $\frac{x}{4}$, $\frac{x}{8}$, ... an die Stelle von x und Addition der so entstehenden Gleichungen zur Verallgemeinerung der Gleichung 5):

$$\frac{1}{\sin x}+\frac{1}{\sin\frac{x}{2}}+\frac{1}{\sin\frac{x}{4}}+\ldots+\frac{1}{\sin\frac{x}{2^{n-1}}}=\operatorname{cotg}\frac{x}{2^n}-\operatorname{cotg}x, \qquad 6)$$

welcher man durch die Substitution $\frac{x}{2^{n-1}}=z$ auch die Form geben kann:

$$\frac{1}{\sin z}+\frac{1}{\sin 2z}+\frac{1}{\sin 4z}+\ldots+\frac{1}{\sin 2^{n-1}z}=\operatorname{cotg}\frac{z}{2}-\operatorname{cotg}2^{n-1}z \qquad 7)$$

Aus Gleichung 6) erhält man durch Integration aller Glieder:

$$\log\operatorname{tg}\frac{x}{2}+2\log\operatorname{tg}\frac{x}{4}+4\log\operatorname{tg}\frac{x}{8}+\ldots.2^{n-1}\log\operatorname{tg}\frac{x}{2^n}=$$

$$=2^n\log\sin\frac{x}{2^n}-\log\sin x+\log C$$

oder

$$\operatorname{tg}\frac{x}{2}.\operatorname{tg}^2\frac{x}{4}.\operatorname{tg}^4\frac{x}{8}\ldots.\operatorname{tg}^{2^{n-1}}.\left(\frac{x}{2^n}\right)=C.\frac{\sin^{2^n}\left(\frac{x}{2^n}\right)}{\sin x}$$

oder, wenn man quadrirt und mit tg x multiplicirt:

$$\operatorname{tg} x . \operatorname{tg}^2 \frac{x}{2} . \operatorname{tg}^4 \frac{x}{4} \ldots \operatorname{tg}^{2^n} \left(\frac{x}{2^n}\right) = C . \frac{\sin^{2n+1}\left(\frac{x}{2^n}\right)}{\sin x}.$$

Der Werth der Integrationsconstanten ergibt sich durch Substitution des bekannten (Euler'schen) Werthes für

$$\sin x = 2^n . \cos \frac{x}{2} . \cos \frac{x}{4} . \cos \frac{x}{8} \ldots \cos \frac{x}{2^n} . \sin \frac{x}{2^n}$$

und der entsprechenden Werthe für $\sin \frac{x}{2}$, $\sin \frac{x}{4}, \ldots$ als

$$C = 2^{2(2^n - 1)},$$

so dass man schliesslich hat:

$$\operatorname{tg} x . \operatorname{tg}^2 \frac{x}{2} \operatorname{tg}^4 \frac{x}{4} \ldots \operatorname{tg}^{2^n} \left(\frac{x}{2^n}\right) = \frac{\left(2 \sin \frac{x}{2^n}\right)^{2^{n+1}}}{2 \sin 2x} \qquad 8)$$

und ebenso die der Gleichung 8) entsprechende Formel:

$$\operatorname{tg} z . \operatorname{tg}^{1/2} 2z . \operatorname{tg}^{1/4} 4z \ldots \operatorname{tg}^{1/2^n} (2^n z) = \frac{(2 \sin z)^2}{(2 \sin 2^{n+1} z)^{1/2^n}}. \qquad 9)$$

2.

Ein anderes Beispiel von Reihen, welche aus einem unendlichen Producte abgeleitet werden können, bieten jene von der Form:

$$S_{2n} = \frac{1}{1^{2n}} + \frac{1}{2^{2n}} + \frac{1}{3^{2n}} + \ldots \text{ ad inf.}$$

worin n eine ganze positive Zahl bedeutet und deren Summe bekanntlich von Euler gefunden und durch folgende Recursionsformel ausgedrückt worden ist:

$$S_{2n} = \frac{\pi^{2n}}{2(2^{2n} - 1) . (2n - 1)!} . \tau_{2n},$$

wobei τ_{2n} aus der Gleichung

$$\tau_{2n}-\binom{2n-1}{2}\tau_{2n-2}+\binom{2n-1}{4}\tau_{2n-4}\ldots\ldots=0$$

successive bestimmt werden kann.

Wir wollen hier eine andere Recursionsformel für diese Classe von Reihen nach einer einfachen Methode ableiten, welche von der Euler'schen wesentlich verschieden ist. Alle Reihen dieser Art haben die Form:

$$S_{2k}=\pi^{2k}.\sigma_{2k}$$

und auf diesen Coëfficienten σ_{2k} soll sich die Recursionsformel beziehen. Wir gehen dabei von folgender Bemerkung aus:

Ist

$$f(x)=a_0+a_1x+a_2x^2+\ldots+a_mx^m=0$$

eine beliebige Gleichung m^{ten} Grades und bedeuten $s_1, s_2, s_3, \ldots$ die aufeinander folgenden reciproken Potenzsummen ihrer Wurzeln, so besteht für diese Grössen bekanntlich die Relation:

$$a_0s_n+a_1s_{n-1}+a_2s_{n-2}+\ldots a_{n-1}s_1+na_n=0. \qquad 10$$

wobei $n\leqq m$ ist. Die ersten n Potenzsummen sind also wesentlich unabhängig von allen auf a_n folgenden Coëfficienten der Gleichung, und dieser Umstand kann mitunter benützt werden, um für jene Potenzsummen sofort einen Werth anzugeben, u. zw. wird dies dann der Fall sein, wenn man im Stande ist, die späteren Coëfficienten so zu wählen, dass die entstehende Gleichung bekannte Wurzeln hat. Wäre z. B.

$$f(x)=1-\frac{x^2}{3!}+\frac{x^4}{5!}-\frac{x^7}{7!}+\ldots.(-1)_m.\frac{x^{2m}}{(2m+1)!}=0 \qquad 11)$$

und lässt man m immer mehr und mehr wachsen, so bleiben jene n ersten reciproken Potenzsummen ungeändert, während $f(x$ sich immer mehr und mehr dem Werthe $\frac{\sin x}{x}$ nähert und seine Nullwerthe (oder die Wurzeln der Gleichung 11) bei unendlich wachsendem m gegen

$$\pm\pi,\ \pm2\pi,\ \pm3\pi,\ \ldots.\ \text{ad inf.}$$

convergiren. Dass diesen Schlüssen keinerlei Bedenken entgegenstehen, geht daraus hervor, dass die Reihe 11), in's Unendliche fortgesetzt, gleichmässig convergirt.

Wie sofort zu erkennen ist, haben die reciproken Potenzsummen dieser Wurzeln mit ungeraden Exponenten immer den Werth Null, weil jede Wurzel sowohl positiv als auch negativ vorkommt und sich daher die ungeraden Potenzen je zweier solcher Wurzeln aufheben. Die Summen mit geradem Exponenten aber nehmen die Form an:

$$2\left[\frac{1}{\pi^{2n}}+\frac{1}{(2\pi)^{2n}}+\frac{1}{(3\pi)^{2n}}+\ldots.\right]$$

oder

$$\frac{2}{\pi^{2n}}\left(\frac{1}{1^{2n}}+\frac{1}{2^{2n}}+\frac{1}{3^{2n}}+\ldots.\text{ ad inf.}\right).$$

Die $2n$te reciproke Potenzsumme der Gleichung 11) hat somit den Werth: $2\sigma_{2n}$, und wenn wir die für solche Potenzsummen geltende Relation 10) auf die vorliegende Gleichung anwenden, so ergibt sich:

$$2\sigma_{2n}-\frac{2\sigma_{2n-2}}{3!}+\frac{2\sigma_{2n-4}}{5!}-\ldots.(-1)^{n-1}.\frac{2\sigma_2}{(2n-1)!}+$$
$$+(-1)^n.\frac{2n}{(2n+1)!}=0$$

oder

$$\sigma_{2n}-\frac{\sigma_{2n-2}}{3!}+\frac{\sigma_{2n-4}}{5!}-\ldots.(-1)^{n-1}.\frac{\sigma_2}{(2n-1)!}+$$
$$+(-1)^n.\frac{n}{(2n+1)!}=0 \qquad 12)$$

als die gesuchte Recursionsformel.

Aus dieser letzten Gleichung lässt sich eine bemerkenswerthe Eigenschaft der Zahl σ_{2n} unmittelbar ablesen, welche wegen der bekannten Relation

$$\sigma_{2n}=\frac{2^{2n-1}}{(2n)!}B_n$$

auch eine Eigenschaft der Bernoulli'schen Zahlen enthält. Die Gleichung 11) sagt nämlich aus, dass die Zahl σ_{2n} nichts anderes ist, als die n^{te} (nicht reciproke) Potenzsumme der Wurzeln der Gleichung

$$x^m - \frac{x^{m-1}}{3!} + \frac{x^{m-2}}{5!} - \ldots = 0,$$

deren Grad m eine beliebige Zahl $\gtreqless n$ ist.

Dasselbe Verfahren liefert übrigens auch die Euler'sche Formel, wenn man die Gleichung

$$f(x) = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \ldots (-1)^m \frac{x^{2m}}{(2m)!} = 0 \qquad 13)$$

der Betrachtung zu Grunde legt. Da nämlich $f(x)$ bei unendlich wachsendem m in $\cos x$ übergeht, so convergiren seine Nullwerthe (oder die Wurzeln der Gleichung 13) gegen $\pm\frac{\pi}{2}, \pm\frac{3\pi}{2}, \pm\frac{5\pi}{2}, \ldots,$ so dass man der $2n^{ten}$ reciproken Potenzsumme der Gleichung 13) (analog dem Früheren) die Form geben kann:

$$s_{2n} = 2\left[\frac{1}{\left(\frac{\pi}{2}\right)^{2n}} + \frac{1}{\left(\frac{3\pi}{2}\right)^{2n}} + \frac{1}{\left(\frac{5\pi}{2}\right)^{2n}} + \ldots\right] = \frac{2^{2n+1}}{\pi^{2n}}\left(\frac{1}{1^{2n}} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{3^{2n}} + \frac{1}{5^{2n}} + \ldots\right) = \frac{2^{2n+1}}{\pi^{2n}}\left(S_{2n} - \frac{S_{2n}}{2^{2n}}\right) = \frac{2(2^{2n}-1)}{\pi^{2n}} S_{2n}.$$

Nimmt man nun für diese Potenzsumme die Form $_{2n} = \frac{\tau_{2n}}{(2n-1)!}$ an, so hat man

$$S_{2n} = \frac{\pi^{2n}}{2(2^{2n}-1)(2n-1)!} \cdot \tau_{2n}, \qquad 14)$$

wobei sich für die noch unbestimmte Grösse τ_{2n} eine Recursionsformel ergibt, wenn man die Relation 10) auf die Gleichung 13) anwendet; man hat dann:

$$\frac{\tau_{2n}}{(2n-1)!} - \frac{\tau_{2n-2}}{(2n-3)!\,2!} + \frac{\tau_{2n-4}}{(2n-5)!\,4!} -$$

$$- \ldots (-1)^{n-1} \frac{\tau_2}{1!(2n-2)!} + (-1)^n \cdot \frac{2n}{(2n)!} = 0$$

oder wenn man mit $(2n-1)!$ multiplicirt und bedenkt, dass

$$\frac{(2n-1)!}{(2n-3)!\,2!} = \binom{2n-1}{2} \text{ u. s. w.:}$$

$$\tau_{2n} - \binom{2n-1}{2}\tau_{2n-2} + \binom{2n-1}{4}\tau_{2n-4} - \cdots\cdots$$
$$(-1)^{n-1}\binom{2n-1}{2n-2}\tau_2 + (-1)^n\tau_0 = 0$$

$(\tau_0 = 1)$ und diese Gleichung im Vereine mit der Gleichung 14) ist in der That mit der Euler'schen Formel identisch.

Von einigem Interesse dürfte schliesslich noch die folgende Bemerkung sein: Während wir zu zwei verschiedenen Recursionsformeln für S_{2n} gelangten, indem wir dasselbe Verfahren auf die Reihe für $\sin x$, beziehungsweise $\cos x$ anwendeten, kann man dieselben Formeln auch aus dem unendlichen Producte für $\sin x$, respective $\cos x$ ableiten, indem man die Operation $\frac{1}{2x}\cdot\frac{d}{dx}$ an diesem Producte n-mal nach einander ausführt und hierauf $x = 0$ setzt, wobei allerdings eine etwas umständlichere Transformation nothwendig wird.

Verzeichniss

der an die mathematisch-naturwissenschaftliche Classe der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften vom 1. Juli bis 31. December 1886 gelangten periodischen Druckschriften.

Adelaide, Transactions and Proceedings and Report of the Royal Society of South-Australia. Vol. VIII, for 1884—85.

Amsterdam, Verhandelingen der koninklijke Akademie van Wetenschappen, 24e Deel.

— Verslagen en Mededeelingen. 3e Reeks. I. Deel. 1885.

— Jaarboek voor 1884.

— Register op den Catalogus van de Boekerij 1885.

— Genootschap, Natura Artis Magistra: Bijdragen tot de Dierkunde. 13. Aflevering.

Baltimore, Johns Hopkins University: Chemical Journal. Vol. VIII, Nrs. 3—5.

— — Journal of Mathematics. Vol. VIII, Nrs. 3—4, Vol. IX, Nr. 1.

— — Studies from the Biological Laboratory. Vol. III, Nrs. 7 & 8.

— — University Circulars. Vol. V, Nrs. 45, 47, 49 und 53.

Batavia, s'Hage, Koninkl. Natuurkundige Vereeniging: Natuurkundig Tijdschrift voor Nederlandsch-Indie XLV. (8te Ser, Deel VI).

— Geneeskundig Tijdschrift voor Nederlandsch-Indie: Catalogus van eenige chineesche en inlandsche Voedingsmiddelen van Batavia door A. G. Vorderman. Batavia, 1885; 8°.

Berlin, Königl. preussische Akademie der Wissenschaften: Abhandlungen. Jahrgang 1885. — C. G. J. Jacobi's gesammelte Werke. IV. Band

— Centralblatt für klinische Medicin. Nr. 24—51.

Berlin, Deutsche Chemiker-Zeitung. I. Jahrgang. Nr. 38, 43—47.
— Deutsche Medicinal-Zeitung: Zeitschrift. VII. Jahrgang. Nr. 47—104.
— ElektrotechnischerVerein: Zeitschrift. VI—XI. Heft.
— Entomologischer Verein: Berliner Entomologische Zeitschrift. XXX. Band.
— Fortschritte der Mathematik: Jahrbuch über die — — XVI. Band, Heft 1.
— Fortschritte der Medicin. IV. Band, Nr. 12—24.
— Gesellschaft, deutsche chemische: Berichte. XIX. Jahrgang. Nr. 9—16.
— Gesellschaft, deutsche, geologische: Zeitschrift. XXXVIII. Band, 1.—3. Heft.
— Institut, königl. preussisches, geodätisches: Veröffentlichung. Lothabweichungen. 1. Heft.
— Zeitschrift für Instrumentenkunde, Organ. VI. Jahrgang. 6.—11. Heft.
— Zoologische Station zu Neapel: Mittheilungen. VI. Band, 4. Heft.

Bern, Naturforschende Gesellschaft: Mittheilungen aus dem Jahre 1885.

Bonn, Naturhistorischer Verein der preussischen Rheinlande, Westphalens und des Regierungsbezirkes Osnabrück: Verhandlungen. XLIII. Jahrgang, 5. Folge. III. Jahrgang, 1. Hälfte.

Boston, American Academy of Arts and Sciences: Proceedings. N. S. Vol. XIII, Part I.

Breslau, Schlesische Gesellschaft für vaterländische Cultur: 63 Jahresbericht und Rhizodendron Oppeliense. Göpp.

Bruxelles, Musée royal d' Histoire naturelle de Belgique: Bulletin. Tome IV., Nos. 2—3, et Extrait du Bulletin Tome II, 1883.

Bucuresci, Analele Academiei Romane: Ser. II. Tomulu VII. 1884—85.

Budapest, Ungarische Akademie der Wissenschaften: Almanach für 1886. Budapest 1886; 8°. — Emlékbeszédek: Baintner J., Davis J. B., Guizot F., Horváth C., Konek S., Kruesz K. K., Lönnrot J., Vandrák A.,

Zsoldos J., tagok felett. Budapest 1885—86; 8°. — Értesitö. 19. Jahrgang, Nr. 3, 4, 5, 6. Budapest 1885; 8°. — 20. Jahrgang, Nr. 1, 2, 3, 4. Budapest 1886; 8°. — Évkönyvei. XVII. Band, 2., 3., 4. Theil. Budapest 1885—86; 4°. — Értekezések á mathematikai tudományok köréből. 11. Band, Nr. 10. Budapest 1885; 8°. — XII. Band, Nr. 1—11. Budapest 1885; 8°. — Értekezések a természettudományok köréből. 14. Band, Nr. 9. Budapest 1885; 8°. — 15. Band, Nr. 1—19. Budapest 1885; 8°. — Értesitö, mathematikai és természettudományi. III. Band, Heft 6—9. Budapest 1885; 8°. — IV. Band, Heft 1—9. Budapest 1885—86; 8°. — Közlemények, mathematikai és természettudományi. XX. Band, XXI. Band, Nr. 1. Budapest 1885; 8°. — Mathematische und naturwissenschaftliche Berichte aus Ungarn. III. Band. Juni 1884 — Juni 1885. Budapest; 8°. — Mihalkovics G., A gerinczes állatok kiválasztó és ivarszerveinek fejlődése. Budapest 1885; 8°.

Budapest, Königl. ungar. naturwissenschaftliche Gesellschaft: Népszeerü természettudományi előadások gyüjteménye. VI. Band. Budapest 1883; 8°. VII. Band. Budapest 1884; 8°. VIII. Band. Budapest 1885; 8°. — Békessy L. A tejgazdaság és a sajtkészités elméleti és gyakorlati szempontból. Budapest, 1885; 8°. — Budai, J., Die secundären Eruptivgesteine des Persányer Gebirges. Budapest 1886; 8°. — Daday E., Morphologisch-physiologische Beiträge zur Kenntniss der Hexarthra Polyptera Schm. Budapest 1886; 8°. — Csanády G. und Plósz P., A borászat könyve, tekintettel hazánk bortermelésére. Budapest 1885; 8°. — Darwin, Ch., Az ember származása és az ivari kiválás. (Uebersetzung.) Budapest 1884; 8°. — Guillemin, A. A mágnesség és elektromosság. (Übersetzung.) Budapest 1885; 8°. — Hazslinsky F. A Magyar birodalom mohflorája. Budapest 1885; 8°. — Hegyfoky, K., Die meteorologischen Verhältnisse des Monats Mai in Ungarn. Budapest 1886; 4°. — Heller A. A. kir. Magyar természettudományi társulat könyveinek czimjegyzéke. II. füzet. (Az 1877—85. végeig szerzett könyvek.) Budapest 1886; 8°. — Hensch A. Az okszerü talajmivelés elmélete és gyakorlata. Budapest 1885; 8°. —

Herman, O., Ungarische Landes-Ausstellung. Gruppe IV. Urgeschichtliche Spuren in den Geräthen der ungarischen volksthümlichen Fischerei. Budapest 1885; 12°. — Inkey, v., B., Nagyág und seine Erzlagerstätten. Mit 4 Karten und 23 Abbildungen. Budapest 1884; 4°. — László, E. D., Chemische und mechanische Analyse ungarländischer Thone mit Rücksicht auf ihre industrielle Verwendbarkeit. Budapest 1886; 8°. — Lóczi Lóczy, L. A, khinai birodalom természeti viszonyainak és országainak leirása. Mit 200 Abbildungen und 1 Karte. Budapest 1886; 8°.

Buenos-Aires, Academia nacional de ciencias en Cordoba: Boletin. Tomo VIII, Entrega 4.

Buffalo, Bulletin of the Buffalo Society of Natural Sciences. Vol. V, Nr. 1.

Calcutta, Asiatic Society of Bengal: Journal. Vol. LV, part II. Nos. 1—2.

— Records of the geological Survey. Vol. XXIX, parts 3 und 4.

Cambridge, the American Academy of Arts and Sciences: Memoirs. Vol. XI, part III, Nos. 2—3. Part IV, Nr. 4.

— Museum of comparative Zoology. Vol. XII, Nos. 5—6. Vol. XIII, Nr. 1.

— — Annual Report for 1885—86.

— The Harvard College Observatory: An Investigation in Stellar Photography, by Edw. Pickering. 1886.

Christiania, Beretning om Bodsfaengslets Virksomhed fra 1. Juli 1883 til 30. Juni 1884.

— Nyt Magazin for Naturvidenskaberne. XXVIII. Bind, 2.—4. Heft; XXIX. Bind, 1.—4. Heft; XXX. Bind, 1. Heft.

— Archiv for Mathematik og Naturvidenskab. VIII. Bind, 3. und 4. Heft; IX. Bind, 1.—4. Heft; X. Bind, 1.—4. Heft.

— Frederiks Universitets Aarsberetning for 1883—84 und 1884—85.

— Jahrbuch des Norvegischen meteorologischen Instituts für 1882—84.

— Norske Universitets og Skole-Annaler. 4 Raekke XX. und XXI.

— Norske Registranter Tildeels i Uddrag. VIII. Bind, 2 Hefte (1644—1648) IX. Bind, 1 Heft (1648—1649).

— Viridarium Norvegicum. I. Band.

Coethen, Chemiker-Zeitung: Centralorgan. X. Jahrgang, Nr. 35 bis 53, 55—94.

Des Moines, Jowa: Weather Report. 1883. 1. Quarterly number.

Dorpat, Kais. livländische gemeinnützige und ökonomische Societät: Berichte über die Ergebnisse der Beobachtungen für das Jahr 1885.

Dresden, Naturwissenschaftliche Gesellschaft „Isis“: Sitzungsberichte und Abhandlungen. Jahrgang 1886, Jänner bis Juni.

Edinburgh: The Scottish geographical Magazine. Vol. II, Nos. 5—11.

— The royal Observatory: Astronomical Observations. Vol. XV for 1878 to 1886.

Frankfurt am Main, Senckenbergische naturforschende Gesellschaft: Abhandlungen. XIV. Band, 1. Heft.

Genève, Bibliothèque universelle: Archives des sciences physiques et naturelles. Tome XV, Nrs. 6—10.

— Resumé metéorologique de l'année 1885.

Giessen, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für 1884. 3. Heft.

Görz, Atti e Memorie della R. Società agraria di Gorizia. Anno XXV, Nos. 6—11.

Gotha, D. A. Petermann's Mittheilungen aus Justus Perthes geographischer Anstalt. XXXII. Band. 1886. VII—XI.

Göttingen, Königl. Gesellschaft der Wissenschaften: Abhandlungen XXXII. Band. 1885.

Graz, Landwirthschaftliche Mittheilungen für Steiermark. 1886. Nr. 14—24.

— Verein der Ärzte in Steiermark: Mittheilungen. XXII. Vereinsjahr 1885.

Habana, Anales de la Real Academia de ciencias medicas, fisicas y naturales. Tomo XXIII, Entrega 264—268.

Halle a. S., Kaiserliche Leopoldino-Carolinische deutsche Akademie der Naturwissenschaften: Leopoldina. Nr. 7—20.

— Naturwissenschaftlicher Verein für Sachsen und Thüringen: Zeitschrift für Naturwissenschaften. 4. Folge. V. Band, 2.—3. Heft.

Harlem, Musée Teyler: Archives, Sér. 2, Vol. II, 4e partie.

Harlem, Musée Teyler: Catalogue de la Bibliothèque; 1° livr. Zoologie, 4° livr. Botanique.

— Société Hollandaise des sciences à Harlem: Tome XXI, 1re livraison.

Harrisburg, Reports A. A2nd, Report Pt. 1. T3, C5 and Atlas Eastern Middle Strathraite Field.

Heidelberg: Naturhistorisch-medicinischer Verein. III. Bd. 5. Heft.

Karlsruhe, Veröffentlichungen der grossherzoglichen Sternwarte. 2. Heft. Beobachtungen am Meridiankreis.

Kiew, Universitäts-Nachrichten. Band XXVI, Nr. 4—7.

Kjöbenhavn, Mémoires de l'Académie royale. 6e série. Vol. II, Nrs. 8—10; Vol. III, Nr. 2; Vol. IV. Nr. 1.

Krakau, Akademia Umiejetnosci: Pamietnik. Tom. XII.

— Rozprawy i sprawozdania z posiedzeń wydziału matematyczno-przyrodnoczego. Tom. XIII a XIV.

— Rozprawy Komisyi fizijjograficzney. Tom XX.

Laibach, Verein der Ärzte in Krain: Festschrift anlässlich des 25jährigen Bestandes. 1861—86.

Le Caire, Institut Égyptien: Bulletin. Nr. 6. (1880).

Leide, L'École polytechnique de Delft: Annales. 1re et 2e livraisons.

Leipzig, Archiv für Mathematik und Physik. IV. Theil, 1. bis 3. Heft.

— Astronomische Gesellschaft: Vierteljahrsschrift. XXI. Jahrgang, 2.—4. Heft. — Genäherte Örter der Fixsterne für die Epoche 1885.

— Fürstlich Jablonowski'sche Gesellschaft: Preisschriften Nr. 9.

— Journal für praktische Chemie. Nr. 10—21.

— Königlich sächsische Gesellschaft der Wissenschaften: Berichte über die Verhandlungen. 1886. I—VII.

— Naturforschende Gesellschaft zu Leipzig: Sitzungsberichte. XII. Jahrgang. 1885.

London, Anthropological Institute of Great Britain and Ireland: The Journal. Vol. XVI, Nr. 1.

— British Museum: Catalogue of the Blastoidea. 1886. A Guide to the Exhibition Galleries of the Department of Geology and Palaeontology. 4th Edition.

London, Meteorological Office: Monthly Weather Report, February — June. — Quarterly Weather Report Nr. 55. — Weekly Weather Report. Vol. III, Nos. 16—45 und Apendix I. 34—41.

— Meteorological Council: Hourly Readings. 1884. Nr. 70.

— Nature. Vol. XXXIV, Nos. 872—893.

— The Observatory. Nos. 112—118.

— The royal Society: Proceedings. Vol. XL. Nos. 243—246.

— The royal astronomical Society: Monthly Noticis. Vol. XLVI, Nos. 7—9. Vol. XLVII, Nr. 1. — Observations of the international Polar-Expeditions 1882—83.

— The Royal entomological Society: The Lepidoptera of Ceylon. Part XII.

— The Royal geographical Society. Vol. VIII, Nos. 5—12.

— The Royal microscopical Society: Journal. Ser. II, Vol. VI, parts III—V.

— Scientific Results of the second Yarkand Mission: Memoirs of the life and works of Ferdinand Stoliczka, Ph. Dr.

— The Zoological Society of London: Proceedings for the year 1886. Parts I and III.

— — : The Transactions. Vol. XII, part II.

— The Linnean Society: The Journal Zoölogy. Vol. XIX, Nos. 109—113. — Botany. Vol. XXI, Nos. 138—140; Vol. XXII, Nos. 141—144; Vol. XXIII, Nr. 150.

Madison, Washburn Observatory of the University of Wisconsin: Publications. Vol. IV. 1886.

Manchester, Society of Chemical Industry: The Journal. Vol. V, Nos. 5—11.

Mexico, Observatorio astronomico nacional de Tacubaya para el año 1887. Año VII.

Montreal, The Canadian Report of Science: The Canadian Naturalist. Vol. II, Nos. 3 and 4.

Moscou, Société Impériale des Naturalistes: Bulletin. 1886. No. 1.

— — : Nouveaux Mémoires. Tome XV, livr. 4.

München, Königlich bayerische Akademie der Wissenschaften: Sitzungsberichte. 1886. I. Heft und Inhaltsverzeichniss der Jahrgänge 1871—1885.

München, Königlich meteorologische Centralstation. Jahrgang VIII, 2.—3. Heft.
— Königl. meteorol. Centralstation: Übersicht über die Witterungsverhältnisse im Königreiche Bayern. April—October.
— Repertorium der Physik. XXII. Band, 5.—11. Heft.

Münster, Bericht von dem erzbischöflich Haynald'schen Observatorium zu Kalocsa in Ungarn über die daselbst in den ersten fünf Jahren ausgeführten Arbeiten von Carl Braun.

Neuchâtel, Actes de la Société Helvetique des sciences naturelles. 68e session, Compte rendu. 1884—85.

Newcastle-upon-Tyne, Transactions of the North of England Institute of Mining and Mechanical Engineers. Vol. XXXV, parts 3 and 4.

New Haven, The American Journal of Science. Vol. XXXII, Nos. 186—192. — Index to Volumes XXI—XXX.

New York, Academy of Sciences: Transactions. Vol. III, 1883 bis 1884; Vol. V, Nos. 1—6.
— Lyceum of Natural History: Annals. Vol. III, Nos. 7, 8, 10.

Odessa, Neurussische Gesellschaft der Naturforscher: Zapiski. Tom XI, Nr. 1. — Die fossilen Vogelknochen der Odessaer Steppen-Kalk-Steinbrüche an der neuen Slobodka bei Odessa von J. Widhalm.

Palermo, Bollettino della R. Accademia di scienze, lettere e belle arti die Palermo. Anno III. 1886. Nr. 1—3.

Paris, Académie des sciences: Comptes rendus hebdomadaires des séances. Tome CIII, II. Semestre, Nos. 1—25.
— Académie de Médecine: Bulletin. 2e série, tome XVI, 50e année, Nos. 23—52.
— Annales des Mines. 8e série, tome IX, 2e livraison. Tome X, 3e—4e livraisons.
— Annales des Ponts et Chaussées. 6e année, 6e série, 4e—9e cahiers.
— Archives slaves de Biologie. Tome I, 2e—3e fascicules. Tome II. 1er—2e fascicules.
— Moniteur scientifique du Docteur Quesneville: Journal mensuel, 535e—540e livraisons.
— Nouvelles Archives du Muséum d'Histoire naturelle. 2e série, Tome VIII, 1er fascicule.

Paris, Revue internationale de l'Électricité et de ses Applications. Nos. 12—24.

— Société de Biologie: Comptes rendus hebdomadaires. 8ᵉ série. Tome III, Nos. 22—44.

— Société des Ingenieurs civils: Mémoires et Compte rendu. 39ᵉ année, 3ᵉ—8ᵉ cahiers.

— Société géologique: Bulletin. Tome XIII, Nos. 4—5; Tome XIV, No. 6.

— Société mathematique de France: Bulletin. 3ᵉ série. Tome XIV, Nos. 3—4.

— Société philomatique de Paris: Bulletin, 7ᵉ série, tome X, No. 2.

— Société zoologique: Bulletin pour l'année 1886. 2ᵉ et 3ᵉ parties.

Petersburg, Académie Impériale des sciences: Bulletin. Tome XXX, Nos. 2—4.

— — : Mélanges physiques et chimiques.

— Bulletin der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft. Tome XVIII, Nos. 5—8.

— — : Mémoires. Tome XXXIII, Nos. 6, 7 et 8; tome XXXIV, Nos. 1—3.

— Geologisches Comité: Carte géologique du Turkestan Russe dessinée en 1881: six feuilles. — Carte géologique générale de la Russie d'Europe.

— — : Mémoires. Vol. III, No. 2.

— — : Bulletin. V, Nos. 7—8⁰.

— — : Materialien zur Geologie Russlands. IX. Band.

— Acta Horti Petropolitani. Tom. IX., fasc. II.

— Catalogus systematicus bibliothecae horti imperialis botanici Petropolitani. Editio nova.

— Nicolai Hauptsternwarte: Jahresbericht am 25. Mai 1886. — Zeitstern - Ephemeriden auf das Jahr 1886 für die Zeitbestimmung vermittelst des tragbaren Durchgangsinstruments im Verticale des Polarsterns von W. Döllen.

Philadelphia, Proceedings of the Academy of Natural Sciences. Part II.

— 22ᵈ Annual Report of the Alumni Association of the Philadelphia College of Pharmacy for the year 1885—86.

Pisa, Il Nuovo Cimento. 3e ser., tom XIX. Gennaio — Aprile 1886.

Pola, Hydrographisches Amt, k. k. Marine-Bibliothek: Mittheilungen. Vol. XIV, Nr. 6—10.

— — : Kundmachungen für Seefahrer und hydrographische Nachrichten der k. k. Kriegsmarine. Jahrgang 1886. Nr. 4 bis 7. — Transoceanische Reise S. M. Corvette „Saida" in den Jahren 1884—86.

Prag: Listy chemické. Ročník XI., čís. 1—3.

— : Listy cukrovarnické. Ročník IV., čís. 7—8. Ročník V., čís. 1—2.

— Österreichische Gesellschaft zur Förderung der chemischen Industrie: Berichte. VIII. Jahrgang. Nr. 5—8.

— Sbornik lékařský. I. Svazek, sešit 3.

— K. k. Sternwarte: Magnetische und meteorologische Beobachtungen im Jahre 1885.

Riga, Naturforscher-Verein: Correspondenzblatt. XXIX. 1886.

Rio de Janeiro, Annales da Escola de Minas de Ouro Preto. Nr. 4. (1885).

— Revista do Observatorio. Año I. Nos. 6—11.

Rom, Accademia R. dei Lincei: Atti. Anno CCLXXXII. 1884—85. Ser. 4a. Rendiconti. Vol. I, fasc. 29; Vol. II, fasc. 12o—14o; Vol. II. 2o semestre Nos. 1o—9o.

— Accademia Pontifica de' Nuovi Lincei. Anno XXXVII, Sessione 1a del 16. Dicembre 1883, Sessione 2a del 20. Gennaio 1884, 3a del 27. Febbraio 1884, 4a del 16. Marzo 1884, 5a del 6. Aprile 1884.

— Bibliographia e Storia delle scienze matematiche e fisiche: Bollettino. Tomo XIX. Gennaio 1886.

— Società degli Spettroscopisti Italiani: Mémorie. Vol. XV, Disp. 5a—7a.

San Fernando, Anales del Instituto y Observatorio de Marina. 2e seccion. 2. Anno 1885.

San Francisco, The Californian Academy of Sciences: Bulletin. Vol. I, Nos. 1—4. 1884—86.

Shanghai, Journal of the China Branch of the Royal Asiatic Society. Vol. XXI, Nos. 1—2.

Stockholm, Öfversigt af kongel. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar. Årg. 43, Nrs. 5—8.

Strassburg, Zeitschrift für Physiologische Chemie. X. Band, 5.—6. Heft; XI. Band, 1.—2. Heft.

Sydney, Annual Report of the Department of Mines for the year 1885.

Tiflis, Materialien zur Geologie des Kaukasus: Berichte 1879 bis 1882.

Tokiò, Daigaku, Kalender der medicinischen Facultät. 1883 bis 1884.

— Seismological Society of Japan: Transactions. Vol. IX, part 1.

Torino, Accademia R. delle scienze di Torino: Memorie. Ser. 2ª Tomo XXXVII.

— Archivio per le scienze mediche. Vol. X, fasc. 2°—4°.

— Osservatorio della Regia Università di Torino: Bollettino. Anno XX. (1885).

— Società meteorologica Italiana: Bollettino mensuale. Ser. 2ª. Vol. VI, Nos. 3—10.

— — — : Bollettino decadico. Anno XIV. Nos. 9—12.

Toronto, The Canadian Institute: Proceedings 3ᵈ ser. Vol. III, fasc. 4. Vol. IV, fasc. 1.

Trenton, Journal of the Trenton Natural History Society. Vol. I, Nr. 1.

Tromsø, Tromsø Museums, Aarshefter Arsberetning for 1885. IX.

Upsala, Observatoire météorologique de l'Université d'Upsal: Bulletin mensuel. Vol. XVII. Année 1885.

Utrecht, Physiologisch Laboratorium der Utrechtsche Hoogeschool: Onderzoekingen. 3. Reeks X. 1. Stuk.

Washington, United States: Astronomical and Meteorological Observations. (1882.) Vol. XXIX.

— U. St. Geological Survey. V[th] annual Report. 1883—84. — Mineral Ressources 1883—84.

— — : Bulletin. Nos. 17—25.

— — : Annual Report of the Comptroller of the Currency for the first session of the 49[th] Congress.

— Annual Report to the Secretary of War for the year 1884.

— Commission of Fish and Fisheries: The Fishery Industries. Section I. Text and Plates.

Washington, Commission of Fish and Fisheries: Bulletin. Vol. V. 1885.
— International Exhibition. 1876. X. and XI. Executive Department. Vol. I—II. 1884.
— Monographs of the U. St. Geological Survey. Vol. IX.
— Smithsonian Institution: Publications of the Bureau of Ethnology 3d annual Report. 1881—82.
— — Annual Report of the Board of Regents for the year 1883.
Wien, Ackerbau-Ministerium, k. k.: Statistisches Jahrbuch für 1885. 1.—3. Heft, 1. Lieferung.
— Apotheker-Verein, allgem. österr. Zeitschrift und Anzeigen. XXIV. Jahrgang 1886. Nr. 18—35.
— Gesellschaft der Ärzte: Medicinische Jahrbücher. Jahrgang 1886. 5.—7. Heft.
— Gesellschaft, k. k. geographische, in Wien: Mittheilungen XXIX. Band. Nr. 3—11.
— Gesellschaft, zoologisch-botanische, in Wien: Verhandlungen. XXXVI. Band. 2. und 3. Quartal.
— Gewerbeverein, niederösterr.: Wochenschrift XLVII. Jahrgang. Nr. 24—50.
— Handels- und Gewerbekammer in Wien: Bericht über die Industrie, den Handel und die Verkehrsverhältnisse in Niederösterreich, während des Jahres 1885.
— Illustrirtes österreich-ungarisches Patentblatt. XI. Band. Nr. 14—24.
— Ingenieur- und Architekten-Verein, österreichischer: Wochenschrift. XI. Jahrgang 1886. Nr. 24—50.
— Krankenhaus Wieden: Bericht im Solarjahre 1885.
— Militär-Comité, technisches und administratives: Mittheilungen 1886. 5.—10. Heft. — Militär-statistisches Jahrbuch für das Jahr 1885.
— Militär-wissenschaftliche Vereine: Organ. 1886. XXXIII. Band. Separatbeilage zum 1. Hefte. Nr. 4—5. 2. Heft. 3. Heft und Separatbeilage zum 2. Hefte.
— Mittheilungen des österreichischen Fischerei - Vereines. VI. Jahrgang. Nr. 21—22.
— Naturhistorisches Hofmuseum, k. k.: Annalen. I. Band, Nr. 2, 3 und 4.

Wien, Österreichische Vierteljahresschrift der wissenschaftlichen Veterinärkunde. LVI. Band. 3. Heft.

— Reichsanstalt, k. k. geologische: Verhandlungen. 1886, Nr. 8—14.

— — : Jahrbuch (1886). XXXVI. Band. 2.—3. Heft.

— — : Abhandlungen. XII. Band. Nr. 1—3.

— Reichsforst-Verein, österreichischer: N. F. IV. Band. 3. Heft.

— Verein zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse in Wien: Schriften. XXVI. Cyclus. 1886.

— Wiener medizinische Wochenschrift. XXXVI. Jahrgang. Nr. 24—50.

Wiesbaden, Nassauischer Verein für Naturkunde: Jahrbücher. Jahrgang 39. (1886.)

Yokohama, Transactions of the Seismological Society of Japan. Vol. IX, part II.

Zagreb, Jugoslavenska Akademija znanosti i umjetnosci: Rad. Knjiga VII, 1, 2.

Zürich, Astronomische Mittheilungen von Dr. R. Wolf. LXVII.

Aus der k. k. Hof- und Staatsdruckerei in Wien.

Um den raschen Fortschritten der medicinischen Wissenschaften und dem grossen ärztlichen Lese-Publicum Rechnung zu tragen, hat die mathem.-naturwissenschaftliche Classe der kais. Akademie der Wissenschaften beschlossen, vom Jahrgange 1872 an die in ihren Sitzungsberichten veröffentlichten Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin in eine besondere Abtheilung zu vereinigen und in den Buchhandel zu bringen.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen daher vom Jahre 1872 (Band LXV) an in folgenden **drei gesonderten Abtheilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

I. Abtheilung: Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Botanik, Zoologie, Geologie und Paläontologie.

II. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

III. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, Postgasse 6) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden vom Jahre 1880 an noch in besonderen Heften unter dem Titel: „Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften" herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird wie bisher 8 Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr.


2044 090 836 917